ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

POUR

LE CONCOURS D'AGRÉGATION DES SCIENCES PHYSIQUES

s'ouvrant à Paris le 1er décembre 1858.

DES

ALCALIS ORGANIQUES VOLATILS

NATURELS OU ARTIFICIELS

PAR

Alfred RICHE,
Docteur ès sciences,
Pharmacien de première classe,
Chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Paris
et Répétiteur adjoint à l'École impériale polytechnique.



PARIS.
E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.
1858

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

POUR

LE CONCOURS D'AGRÉGATION DES SCIENCES PHYSIQUES

s'ouvrant à Paris le 1er décembre 1858.

DES

ALCALIS ORGANIQUES VOLATILS

NATURELS OU ARTIFICIELS

PAR

ALFRED RICHE,
Docteur ès sciences,
Pharmacien de première classe,
Chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Paris
et Répétiteur adjoint à l'École impériale polytechnique.





PARIS.
E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1858

JUGES DU CONCOURS.

BALARD, membre de l'Institut (Académie des sciences), professeur de chimie à la Faculté des sciences de Paris et au Collége de France, *président*.

BUSSY, directeur et professeur de chimie de l'École supérieure de pharmacie de Paris.

CAVENTOU, professeur de toxicologie à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

BÉRARD, professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.

REGNAULD, professeur de physique à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

GAVARRET, professeur de physique à la Faculté de médecine de Paris.

WURTZ, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris.

JUGES SUPPLÉMENTAIRES.

FREMY, membre de l'Institut (Académie des sciences), professeur de chimie au Muséum d'histoire naturelle et à l'École polytechnique.

GAULTIER DE CLAUBRY, professeur adjoint de chimie organique à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

FIGUIER, professeur agrégé près l'École supérieure de pharmacie de Paris.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, professeur suppléant de chimie à la Faculté des sciences, maître de conférence à l'École normale.

ALCALIS ORGANIQUES VOLATILS

NATURELS OU ARTIFICIELS.



HISTORIQUE ET PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE PRÉPARATION.

Les propriétés remarquables des alcaloïdes organiques volatils et leur dérivation d'un type bien caractérisé, l'ammoniaque, ont dans ces dernières années fixé à juste titre l'attention des chimistes. Aussi leur nombre s'est il accru rapidement et pourrait-il grandir aujourd'hui d'une manière pour ainsi dire illimitée par la judicieuse application des méthodes que nous devons à MM. Zinin, Wurtz, Hofmann, etc.

C'est une étude intéressante autant que fructueuse à entreprendre que celle de la marche rapide et progressive de la question qui nous occupe. Quelques alcaloïdes volatils, obtenus les uns par extraction directe des végétaux, les autres par diverses réactions chimiques, formaient, il y a trente ans environ, une série modeste dont les différents termes ne se rattachaient les uns aux autres par aucun lien théorique, par aucune affinité nettement établie. L'un provenait des feuilles du tabac, l'autre des graines de la ciguë, cette plante dont l'infusion était employée chez les Grecs pour empoisonner les condamnés, et qui a donné la mort à Socrate; un troisième avait été extrait du goudron que produit la houille dans la distillation; et le dernier, enfin, de l'indigo décomposé par la chaleur. Mais, à part l'alcalinité, rien n'indiquait que ces divers composés dussent, dans un temps plus ou moins éloigné, se grouper et se classer par les remarquables analogies qu'on a découvertes depuis.

C'est plus tard seulement, lorsque M. Zinin eut fait connaître une méthode générale pour préparer les alcaloïdes, lorsque M. Wurtz eut découvert les bases qu'on a nommées ammoniaques composées, lorsque M. Hofmann eut étendu et généralisé la découverte de M. Wurtz, que les alcalis constituèrent une des classes les plus intéressantes et les plus fécondes parmi les séries de la chimie organique.

On peut diviser ces corps en deux classes, d'après leur origine : la première comprenant les alcaloïdes naturels ; la seconde, les alcaloïdes artificiels, c'est-à-dire ceux dont la production est due à une réaction chimique.

La première est peu nombreuse ; elle ne renferme que deux produits bien définis, et leur découverte remonte à une époque relativement ancienne, si l'on considère la marche rapide des progrès de la chimie organique.

Ce sont : 1° la nicotine, que pour la première fois Vauquelin entrevit en 1809 dans les feuilles de tabac, que Posselt et Reimann purent extraire vingt ans plus tard des différentes espèces de *nicotianes ; nicotiana tabacum*, *macrophylla rustica* et *macrophylla glutinosa*, et sur les propriétés de laquelle les travaux plus récents de MM. Ortigosa, Barral, Melsens et Schlœsing ont jeté une vive lumière ; 2° la conine qui préexiste à l'état de sel dans les fruits encore verts de la ciguë, *conium maculatum*, dont Gieske signala le premier l'existence en 1827, dont Geiger fit en 1831 une étude plus approfondie, et que plus tard MM. Boutron Charlard et Henry, Ortigosa, Blyth, Gerhardt, Kékulé et Planta soumirent à d'intéressantes recherches.

Outre ces deux corps, il en est un autre, la spartéine, dont la formule n'est pas encore parfaitement déterminée ; M. Stenhouse la retire du *spartum scoparium*.

On fait usage pour l'extraction de ces corps d'un procédé qui est, théoriquement parlant, toujours le même ; il s'appuie sur la volatilité de ces bases et leur déplacement par les alcalis fixes de leurs combinaisons salines, et il est par conséquent identique à celui par lequel on se procure l'ammoniaque elle-même.

On commence par faire un extrait qui contienne l'acali sous un petit volume ; on le prépare soit à l'eau pure comme avec les feuilles de tabac, soit à l'eau acidulée comme avec le *spartum scoparium* et même quand

il s'agit d'obtenir la conine, on peut agir directement sur les semences de ciguë, au lieu d'opérer sur leur extrait. La partie active est placée avec de la potasse caustique dans un appareil distillatoire et chauffée; il passe dans le récipient un liquide qui contient l'alcaloïde, et on continue l'opération tant que le liquide distillé est alcalin ou possède une saveur âcre.

Ce procédé a un grave inconvénient, c'est de laisser longtemps à une température élevée l'alcali organique en contact avec une base minérale qui l'altère avec facilité; mais M. Schlœsing lui a fait subir d'heureuses modifications au moyen desquelles on obtient des proportions de nicotine beaucoup plus considérables. Appliqué aux autres alcaloïdes, ce nouveau procédé présentera les mêmes avantages, moyennant quelques légers changements dans le détail des opérations.

On épuise le végétal par l'eau bouillante; on concentre l'extrait jusqu'à ce qu'il se prenne en masse, et on l'agite avec le double de son volume d'alcool à 36°. Il se forme deux couches : celle du fond est noire et épaisse, celle qui la surnage est limpide et contient la nicotine; on la décante, chasse par distillation la majeure partie de l'alcool, et la traite de nouveau par l'alcool qui ne dissout pas un certain nombre de substances étrangères. L'extrait qui en résulte est mis en contact avec une solution concentrée de potasse, et agité avec de l'éther qui dissout l'alcali : on y ajoute de l'acide oxalique en poudre qui précipite une masse sirupeuse contenant l'oxalate de nicotine. On la lave à l'éther, la traite par la potasse et la distille au bain d'huile ; une rectification dans un courant d'hydrogène fournit l'alcaloïde à l'état de pureté.

Mais si la série des alcalis volatils naturels ne renferme que deux ou trois termes, il est loin d'en être ainsi de celle des alcalis artificiels qui sont aujourd'hui extrêmement nombreux.

C'est Unverdorben qui, en 1826, découvrit le premier ; il le retira des huiles empyreumatiques ammoniacales que l'on obtient par distillation des matières animales, telles que l'huile de corne de cerf, l'huile de Dippel.

Il lui donna le nom d'*odorine*, à cause de son odeur qui est très-vive, circonstance fort remarquée alors, parce qu'on ne connaissait aucune base organique odorante. Cet alcali a figuré jusqu'en 1846 dans les traités de chimie, mais il en a disparu parce qu'à cette époque M. Anderson a montré que ce n'était que de la picoline impure.

Quelques années après, le même chimiste retira de ces huiles plusieurs autres bases distinctes, mais il n'en fit pas l'analyse, et ne donna que des notions fort vagues sur la manière dont il les séparait et sur leurs propriétés.

Le mode de préparation qu'il employait se résume à ceci. On sature le carbonate d'ammoniaque des huiles aussi exactement que possible par de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce que la réaction alcaline ait disparu, mais en se gardant d'employer trop de cet acide, qui dissoudrait aussi les bases organiques. On décante ensuite l'huile et on la distille ; l'odorine passe la première ; la portion moyenne fournit un mélange de cette base et d'une autre nommée par lui l'*animine*, et enfin on extrait du dernier vingtième du produit, un troisième alcaloïde qu'il appela l'*olanine*.

Vers la même époque, Unverdorben obtint dans la distillation sèche de l'indigo une autre base qu'il nomma *cristalline*. Nous y reviendrons souvent, car ce corps n'est autre chose que l'aniline qui s'obtient par tous les procédés suivants.

Runge publia, en 1833 des recherches sur l'huile de goudron de houille ; et en retira six corps différents auxquels il donna des noms tirés de leurs caractères les plus saillants. Trois d'entre eux possédaient des propriétés alcalines.

Son procédé d'extraction consistait en des distillations sans fin, pendant lesquelles on perdait la majeure partie des produits ; c'est la difficulté des opérations et leur faible rendement, qui sont probablement la cause du peu d'attention qu'on donna à ces recherches.

Runge proposa pour l'une d'elles le nom de *kyanol*, de κυανος, bleu, et *oleum*, huile, parce qu'elle bleuissait sous l'influence des hypochlorites; nous verrons plus tard que ce nom bizarre, emprunté à deux langues, a été remplacé par celui d'*aniline*. Il en est de même du mot *leucol* (tiré de λευκος, blanc, et *oleum*, parce que cet alcali ne produit pas de composés colorés), qui a fait place à celui de *quinoléine*, lorsqu'il a été prouvé que ce corps s'obtenait par la distillation des alcalis organiques, et notamment de la quinine avec la potasse caustique. Quant au pyrrol ou pynol, qui communique une couleur pourpre au bois de sapin imbibé d'acide chlorhydrique, son identité n'a pas été prouvée, et il paraît que c'est un mélange complexe, bouillant de 100° à 188° et contenant plusieurs alcalis organiques isolés plus tard par M. Anderson.

On attacha fort peu d'importance à ces premiers résultats que ne confirmait aucune analyse ; mais l'attention des chimistes fut bientôt ramenée vers ce sujet par un travail que M. Fritzsche publia en 1840 sur un alcaloïde résultant de l'action de la potasse caustique sur l'indigo (1).

Quand on dissout de l'indigo dans une solution concentrée de potasse, il se forme un sel brun contenant un acide que M. Fritzsche étudia plus tard sous le nom d'*acide anthranilique*. La masse soumise à la distillation se boursoufle, dégage d'abondantes vapeurs blanches, et donne naissance à un liquide formé de deux couches : l'une est aqueuse et ammoniacale; l'autre est huileuse et fortement colorée, mais il suffit de lui faire subir une ou deux rectifications pour l'amener à l'état incolore. Ce corps, qui représente environ le cinquième du poids de l'indigo employé, présente tous les caractères d'une base, bleuit le tournesol rougi et sature les divers acides.

Sa formation peut s'expliquer facilement au moyen de l'équation :

$$\underset{\text{Ac. anthranilique.}}{C^{14}H^{7}AzO^{4}} = 2CO^{2} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}Az.}$$

Ce chimiste lui donna le nom d'*aniline*, du mot *anil*, qui en espagnol veut dire indigo, étudia ses propriétés avec soin, décrivit ses sels, mais n'essaya pas de le rattacher aux alcalis précédemment découverts ; ce fut Erdmann qui, à la suite d'un examen plus circonstancié, fournit la preuve que cette substance n'était autre que la *cristalline* décrite quinze ans plus tôt par Unverdorben.

La science ne s'enrichit donc pas d'un nouvel alcaloïde, mais elle y gagna un procédé de préparation qui a été assez souvent utilisé depuis : Gerhardt lui dut la découverte de la quinoléine (2); M. Cahours, celle de la pipéridine (3); et plus récemment, M. Chautard (4) a montré que la toluidine s'obtenait par l'action de la potasse sur la résine azotée qui résulte du traitement de l'essence de térébenthine par l'acide nitrique.

---

(1) *Journal für pr. chemie*, XX, 261.

(2) *Revue scientifique*, X, 186.

(3) *Ann. Ch. et Ph.*, t. XXXVIII, p. 76, 3e série.

(4) *Journal de Pharmacie* (3), XXIV, 166.

C'est quelque temps après qu'il faut placer une découverte très-intéressante de Laurent; son procédé n'a pas, il est vrai (1), servi à préparer beaucoup d'alcalis organiques; mais comme il en est résulté la preuve, que les bases volatiles se produisent dans les conditions où l'on prépare les amides, et, par suite, que cette découverte a contribué à l'établissement de la théorie de l'assimilation des bases volatiles aux amides, nous ne pouvons pas la passer sous silence; elle a encore donné lieu à la production de l'aniline.

On chauffe, dans des tubes scellés, de l'acide phénique et de l'ammoniaque; ces deux corps, par leur réaction mutuelle, donnent naissance à une base identique à celle de Fritzsche et à deux équivalents d'eau, comme l'exprime l'équation :

$$\underset{\text{Alcool phénique.}}{C^{12}H^5O,HO} + AzH^3 = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + 2HO.$$

M. Zinin (2) fit faire à la question un pas immense, en offrant aux chimistes un procédé général et fécond au moyen duquel on a préparé et on prépare encore aujourd'hui beaucoup d'alcaloïdes volatils.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur un grand nombre de substances organiques et notamment sur les carbures d'hydrogène, on sait qu'une partie de l'hydrogène est brûlée par l'oxygène de l'acide nitrique et que le composé AzO^4 s'y substitue.

M. Zinin a eu l'heureuse idée d'examiner l'action de l'acide sulfhydrique sur ces composés nitrés; ses premières expériences portèrent sur la nitrobenzine et la nitronaphtaline; dans ces deux cas comme dans tous les autres, la réaction est identique. Il se fait un dépôt de soufre, il se produit quatre équivalents d'eau aux dépens de l'oxygène de l'acide hypoazotique et d'une partie de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, tandis que le reste de l'hydrogène pénètre dans le nouveau composé qui prend les propriétés basiques.

---

(1) Cependant l'alcool et l'éther chauffés en vases clos avec du chlorhydrate et de l'iodhydrate d'ammoniaque ont fourni à M. Berthelot de l'éthylamine.

(2) *Journal für pr. chemie*, XXVII, 140.

L'équation suivante rend compte de ces métamorphoses pour la nitrobenzine :

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4}) + 6HS = 6S + 4HO + C^{12}H^{7}Az,$$
Nitrobenzine. Aniline.

et, comme nous l'avons dit plus haut, elle s'applique exactement aux autres carbures nitrés.

Ce chimiste fit du produit obtenu avec la nitrobenzine une étude assez complète, mais cependant il ne constata pas son identité avec l'aniline ; ce fut M. Fritzsche qui, peu de temps après, fit voir que cet alcali n'était autre que la cristalline d'Unverdorben et l'aniline que lui-même avait préparée avec l'indigo. L'auteur proposa pour ces bases les noms de *benzidam*, *naphtalidam*, voulant rappeler au moyen des premières syllabes l'origine de ces corps, et par la dernière qui est le commencement du mot *ammoniaque*, l'analogie de ces bases avec cet alcali.

Ces mots n'ont pas prévalu, cependant on en a conservé quelques-uns ; ils ont, ce nous semble, un grave inconvénient, celui d'introduire une désinence nouvelle ; il est plus logique de les terminer en *ine* puisque c'est la finale adoptée dans la nomenclature des alcalis organiques.

Le plus souvent, on ne se sert pas d'hydrogène sulfuré libre dans la préparation de ces corps ; on préfère employer le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique qui offre beaucoup d'acide sulfhydrique sous un petit volume, et dissout par son alcool le corps nitré, de sorte que les contacts sont beaucoup mieux établis entre les substances réagissantes. Souvent même, si la réaction s'accomplit difficilement, on chauffe l'alcool et le distille et il ne reste plus alors qu'à séparer l'alcali du soufre précipité. Cette action réductrice peut être remplacée par d'autres ; ainsi M. Hofmann a fait voir que la nitrobenzine fournissait de l'aniline quand elle se trouvait en présence du zinc dans une liqueur acide, et dans ces derniers temps M. Béchamp a proposé de remplacer le sulfhydrate d'ammoniaque par un mélange de fer et d'acide acétique ; ce procédé réussit fort bien avec la nitrobenzine (1).

---

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. XLII, 3e série, p. 186.

M. Zinin ne s'en tint pas à ces deux alcaloïdes, et appliqua son procédé à un assez grand nombre d'autres corps nitrés qui lui fournirent des bases correspondantes. Un même carbure d'hydrogène donne souvent naissance à plusieurs alcaloïdes ; car on peut remplacer plusieurs équivalents d'hydrogène par de la vapeur nitreuse, et chacun des carbures nitrés ainsi obtenus fournit une base particulière.

Il avait obtenu avec la nitronaphtaline $C^{20}H^7(AzO^4)$, la naphtylamine $C^{20}H^9Az$,

$$\underbrace{C^{20}H^7(AzO^4)}_{\text{Nitronaphtaline.}} + 6HS = \underbrace{C^{20}H^9Az}_{\text{Napthylamine.}} + 4HO + 6S.$$

La binitronaphtaline lui permit de préparer l'azonaphtylamine qui renferme deux équivalents d'azote comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^6(AzO^4)^2}_{\text{Binitronaphtaline.}} + 12HS = \underbrace{C^{20}H^{10}Az^2}_{\text{Azonaphtylamine.}} + 8HO + 12S.$$

Les choses ne se passent pas toujours ainsi : quand on traite par l'hydrogène sulfuré une solution alcoolique et ammoniacale de binitrobenzine, les deux équivalents de binitrobenzine ne sont pas attaqués, mais un seul d'entre eux, et on obtient la nitraniline :

$$\underbrace{C^{12}H^4(AzO^4)^2}_{\text{Binitrobenzine.}} + 6HS = \underbrace{C^{12}H^6(AzO^4)Az}_{\text{Nitraniline.}} + 4HO + 6S.$$

Mais si l'on distille la nitraniline avec du sulfhydrate d'ammoniaque alcoolique, on obtient une nouvelle réaction qui donne naissance à une troisième base :

$$\underset{\text{Nitraniline.}}{C^{12}H^6(AzO^4)Az} + 6HS = \underset{\text{Semibenzidam.}}{C^{12}H^8Az^2} + 4HO + 6S.$$

Il n'est pas impossible qu'on obtienne par ce moyen des alcaloïdes à 3 équivalents d'azote ; en effet, on a préparé la dinitraniline $C^{12}H^5(AzO^4)^2Az$ qui par l'action de l'acide sulfhydrique a fourni la nitrazophénylamine $C^{12}H^7(AzO^4)Az^2$. Ce nouvel alcali, soumis a une action réductrice analogue, doit fournir une nouvelle base $C^{12}H^9Az^3$:

$$C^{12}H^7(AzO^4)Az^2 + 6HS = C^{12}H^9Az^3 + 4HO + 6S.$$

J'ai fait plusieurs essais dans le but de produire cette substance; je n'ai pas réussi dans les conditions ordinaires parce que l'attaque est très-lente, celle de la dinitralinine étant déjà fort peu énergique; mais j'espère atteindre ce résultat par l'introduction des matières dans des tubes scellés.

Le procédé de M. Zinin a été employé avec succès par beaucoup de chimistes, et notamment par MM. Hofmann et Muspratt, Cahours, Nicholson, etc., pour la préparation d'un assez grand nombre de bases volatiles.

Nous trouvons, en poursuivant nos recherches historiques, un travail remarquable, publié en 1843 par M. Hofmann (1) sur les produits alcalins de l'huile de goudron de houille. Il substitua aux procédés de Runge, très-compliqués et très-peu productifs, des modes d'extraction plus simples et meilleurs, et montra que le kyanol était identique à la cristalline, à l'aniline et à la benzidam; il prouva également que le leucol n'était autre que la quinoléine obtenue quelques mois plus tôt par Gerhardt (2) en distillant la strychnine avec les alcalis caustiques.

Voici en quelques mots le procédé employé par ce chimiste :

On agite l'huile avec de l'acide chlorhydrique, on sépare la partie aqueuse au moyen du filtre et on précipite les bases par de la potasse caustique; il ne reste plus qu'à les purifier au moyen de l'éther et à les séparer en utilisant leur volatilité différente.

A partir de cette époque, nous trouvons chaque année le nom de M. Hofmann; ce chimiste a fait de l'aniline une étude approfondie et a montré dans une série de mémoires du plus haut intérêt que le chlore, le brome, la vapeur nitreuse, l'iode et le cyanogène agissaient sur ce corps pour donner naissance à des substances définies qui gardaient toutes, plus ou moins, le rôle basique de l'aniline elle-même.

Il a, chemin faisant, soit seul, soit en collaboration avec M. Muspratt, découvert, examiné et analysé quelques autres bases et constaté qu'elles se comportaient comme l'aniline; de sorte que son travail n'a pas seulement fait connaître les propriétés et les métamorphoses de l'aniline, mais encore celles de la majeure partie des alcalis volatils, et a créé une branche nouvelle de la chimie aussi vaste qu'intéressante.

---

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. IX, 3e série.
(2) *Ann. ch. et ph.*, t. VII, p. 251, 3e série.

Son premier mémoire (1) eut une importance extrême parce qu'il fournit la preuve que le chlore, le brome pouvaient être les éléments d'une base salifiable.

Il n'y avait pas longtemps que M. Dumas avait publié sa *Théorie des substitutions*, et bien des chimistes à la suite de Berzélius refusaient d'admettre que les éléments d'une combinaison n'agissent pas par leurs propriétés électrochimiques, mais seulement d'après la place qu'ils occupent dans le composé; d'autres, avec M. Liebig, n'étaient qu'ébranlés.

Quand M. Hofmann vint dire que le chlore peut remplacer dans un alcali un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sans en détruire la basicité, l'imagination de tous fut vivement frappée et, disons-le, il fallait être bien prévenu pour résister encore, quand, d'une part on voyait le célèbre auteur de la *Théorie* remplacer dans l'acide acétique de l'hydrogène par du chlore sans altérer l'acidité du produit, et de l'autre, l'élève de M. Liebig annoncer que les alcalis gardent leur basicité alors que le chlore a pris la place de l'hydrogène qu'ils contiennent.

Berzélius ne céda pas cependant, mais M. Liebig ajouta une note au mémoire de M. Hofmann dans laquelle il déclara que ce travail prouvait d'une façon irrécusable que les propriétés chimiques d'un composé ne tiennent pas à la nature de ses éléments, comme le veut la théorie électrochimique, mais uniquement à leur arrangement.

Peu de temps après, MM. Hofmann et Muspratt (2) décrivirent une base qu'ils appelèrent *toluidine;* ils la préparèrent par le procédé de M. Zinin et établirent ses principales propriétés ainsi que les caractères de ses sels. C'est aussi vers cette époque qu'ils obtinrent la nitraniline au moyen de la binitrobenzine; cet alcali, on l'a vu, a donné une base dont nous avons parlé, l'azophénylamine (3).

Nous ne ferons que citer le travail de M. Nicholson (4) qui découvrit la cumidine, ceux de M. Cahours (5) où il annonça l'existence de la nitro-

---

(1) *Ann. der chem. und pharm.*, LIII, 1.
(2) *Ann. der chem. und pharm.*, LIV, 1.
(3) *Ann. der chem. und pharm.*, LVII, 215.
(4) *Ann. der chem. und pharm.*, LIX, 213.
(5) *Comptes rendus de l'Acad.*, XXVI, 315.

toluidine et de la nitrocumidine, et nous arriverons au mémoire publié en 1848, par M. Hofmann, sur l'action du cyanogène sur l'aniline, la toluidine et la cumidine (1).

L'absorption du cyanogène par l'aniline est accompagnée d'un dégagement de chaleur et le liquide d'abord incolore, passe bientôt au brun ; si l'on continue l'action jusqu'à ce que l'odeur de cyanogène persiste, on obtient des cristaux d'une substance presque pure que l'auteur a nommée *cyaniline*. Il crut d'abord que c'était un produit de substitution analogue à la chloraniline, la bromaniline et la nitralinine; mais l'analyse de cette base et de ses sels lui prouva bientôt que c'était une combinaison de cyanogène et d'aniline qui peut être représentée par la formule :

$$Cy,C^{12}H^7Az = C^{14}H^7Az^2.$$

Ce résultat se confirma exactement avec la toluidine et la cumidine.

La formation de ces bases particulières fut le premier exemple de la fixation dans un alcali organique d'un composé qui y pénétrait sans altérer sa capacité de saturation; on aurait pu s'y attendre à la rigueur, car de pareils faits sont fort communs dans l'histoire des acides; il suffit de se rappeler, en effet, la constitution de l'acide formobenzoïlique qui est de l'acide formique associé à l'essence d'amandes amères et celle de l'acide hippurique que sa formation et son dédoublement doivent faire considérer comme de l'acide benzoïque et du glycocolle.

La quinoléine et la nicotine n'ont pas donné de combinaisons cyaniques correspondantes.

Dans un autre mémoire (2), M. Hofmann a étudié l'action de l'iode sur l'aniline; on ne connaissait à cette époque que quelques résultats fournis par Pelletier et confirmés par M. Regnault qui semblaient indiquer que les bases sont capables de se combiner directement et en proportions variables avec l'iode, et un travail de M. Bouchardat qui admettait que ces combinaisons étaient des iodhydrates d'iodures. Finalement, on pouvait à peine citer un ou deux cas dans lesquels l'iode entrait dans les substances orga-

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. XXIV, p. 67, 3e série.
(2) *Ann. ch. et ph.*, t. XXV, p. 230, 3e série.

niques à la manière du chlore et du brome, c'est-à-dire en remplacement de l'hydrogène.

La réaction de l'iode sur l'aniline s'accompagne d'un vif dégagement de chaleur et fournit l'iodhydrate d'une base iodurée qu'on extrait aisément au moyen de l'ammoniaque; elle se représente par la formule $C^{12}H^{6}IAz$, ce qui prouve, par conséquent, que c'est de l'aniline monoïodée. Par conséquent, l'iode attaque beaucoup moins les alcaloïdes que le chlore et le brome, puisqu'il fournit un monoïodure dans les circonstances où les deux autres donnent des composés dans lesquels deux et trois équivalents d'hydrogène sont échangés contre des quantités correspondantes de chlore et de brome.

Quoi qu'il en soit, la manière d'agir du chlore, du brome, de l'acide hypoazotique et de l'iode est identique; quant au cyanogène, il se sépare des corps précédents par son mode d'action sur les alcaloïdes, puisqu'il ne se substitue pas à l'hydrogène, mais s'ajoute à la molécule du corps.

La production d'une aniline cyanique était un fait trop important pour que l'auteur se tînt pour battu et n'essayât pas de faire pénétrer, par une voie indirecte, le cyanogène dans les alcalis organiques (1). Le procédé qu'il suivit est extrêmement ingénieux et consiste dans l'emploi du chlorure de cyanogène; le chlore qui est éminemment propre à s'emparer de l'hydrogène s'y combine, mais sa place, devenue vacante, est prise par le cyanogène, qui se trouve mis à l'état naissant en présence de l'alcali déshydrogéné.

Le chlorure de cyanogène anhydre, dirigé dans l'aniline également sèche, l'attaque vivement et fournit un liquide visqueux et coloré en brun. Si l'on continue le courant jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler par l'eau, on obtient le chlorhydrate d'une base nouvelle que l'auteur nomma *mélaniline*. Sa composition se représente par la formule :

$$C^{26}H^{13}Az^{3} = C^{12}H^{7}Az + C^{12}H^{6}Az,Cy.$$

ce qui montre, par conséquent, que deux équivalents d'aniline se sont accolés l'un à l'autre, et que l'un d'eux a perdu un équivalent d'hydrogène qui a été remplacé par un équivalent de cyanogène.

---

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. XXIX, p. 305, 3e série.

Cette base, qu'on peut considérer comme une combinaison intime de cyaniline et d'aniline, donne avec les acides des sels parfaitement définis et peut échanger deux équivalents d'hydrogène contre deux équivalents de chlore, de brome, de vapeur nitreuse et d'iode; le cyanogène l'attaque à son tour et se comporte avec elle comme avec l'aniline, car il donne naissance à un nouvel alcali dans lequel nous voyons deux équivalents de cyanogène s'ajouter à la molécule. Il a reçu le nom de *dicyanomélaniline* répondant à la formule :

$$C^{26}H^{13}Az^{3},2Cy = C^{12}H^{7}Az + C^{14}H^{6}AzCy \mid 2Cy.$$

J'ai tenu à donner un résumé complet des travaux de M. Hofmann, non-seulement parce qu'ils forment une chaîne dont les anneaux sont si bien soudés qu'il eût été difficile d'en détacher quelques-uns, mais encore et surtout, parce que les modes d'opération qu'ils renferment ne s'appliquent pas seulement à l'aniline, mais presque aussi bien aux autres alcaloïdes ; de sorte que ce sont eux qu'on a suivis et qu'on suivra probablement toujours quand on voudra préparer les bases chlorées, bromées, nitrées, iodées et cyaniques correspondantes à de nouveaux alcaloïdes.

Nous arrivons à une date mémorable dans l'histoire des corps qui nous occupent; la découverte que nous allons rappeler fera toujours époque, quels que soient les résultats intéressants que l'avenir réserve, parce qu'elle a ouvert les yeux aux chimistes et les a fait sortir de la voie où ils se trouvaient engagés, et qui bientôt serait devenue une impasse (1); je veux parler des travaux de M. Wurtz. Cet habile chimiste, par la découverte de composés en tout semblables à l'ammoniaque, a non-seulement fait connaître un grand nombre de corps intéressants, mais encore a rendu à la philosophie de la science un éminent service; car son travail a rattaché les uns aux autres un grand nombre d'alcaloïdes dont on n'eût pas su de longtemps trouver les liens de parenté, a permis de prévoir l'existence d'une foule de bases nouvelles, et a conduit à une excellente théorie sur la constitution de cette classe si importante de composés par le jour nouveau qu'il a jeté sur la manière dont sont groupés leurs éléments.

---

(1) *Comptes rendus de l'Ac. des sc.*, t. XXIX, p. 169, 186-203.
(2) *Ann. ch. et ph.*, t. XXX, p. 443, 3e série.

Nous avons vu la potasse donner lieu, entre les mains de M. Fritzsche, à un procédé général d'extraction des alcalis organiques; c'est encore cet agent qui a servi à M. Wurtz pour la préparation des ammoniaques composées; seulement, au lieu d'employer la potasse fondue, il se sert d'une dissolution de cet alcali.

Nous laisserons parler l'auteur, qui résume ainsi sa découverte :

« Les groupes moléculaires composés C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$, que l'on a désignés sous le nom de radicaux alcooliques, peuvent remplacer dans un composé une molécule d'hydrogène sans que les propriétés fondamentales du composé soient modifiées par l'effet de cette substitution. Si l'on prend un des composés hydrogénés les plus simples, l'ammoniaque, on peut remplacer dans cet alcali une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle C^2H^3, d'éthyle G^4H^5, d'amyle $C^{10}H^{11}$, et on obtient une série de composés qui ont une analogie de propriétés frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes; je les désigne sous le nom de *méthylamine*, *éthylamine* et *amylamine*. »

Jusqu'à présent les phénomènes de substitution sont intervenus sans cesse dans la production des alcaloïdes; c'est encore à eux, d'après ce qu'on vient de lire, qu'on doit l'explication du procédé de M. Wurtz; seulement la substitution, au lieu de se faire avec du chlore, du brome, de l'acide hypoazotique, de l'iode ou du cyanogène, est pratiquée par ces groupes complexes dont on admet l'existence dans les alcools et les éthers, qui jouissent d'une certaine stabilité et passent facilement d'une combinaison dans une autre sans se scinder en leurs éléments. Nous verrons bientôt encore cette théorie célèbre guider M. Hofmann dans la découverte d'un nouveau procédé de préparation des alcalis organiques; de sorte qu'on peut dire d'une façon générale que c'est à elle qu'on doit les progrès rapides que la chimie a faits dans ces derniers temps, et les idées que nous commençons à nous faire sur la constitution des corps organiques.

Ces bases nouvelles, si semblables à l'ammoniaque que le nom d'*ammoniaques composées*, proposé par M. Wurtz, a été admis sans conteste, se forment dans des conditions variées, et ce chimiste les a obtenues dans les trois circonstances suivantes :

1° Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques;

2° Par l'action de la potasse sur les éthers cyanuriques;

3° Par l'action de la potasse sur les urées ;

Les formules suivantes font comprendre ces réactions :

$$C^2AzO,HO + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3$$
Ac. cyanique. — Ammoniaque.

$$C^2AzO,C^2H^3O + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + C^2H^5Az$$
Cyanate de méthyle. — Méthylamine.

$$C^2AzO,C^4H^5O + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + C^4H^7Az$$
Cyanate d'éthyle. — Ethylamine.

Il suffit de multiplier ces formules par 3 pour représenter la production des ammoniaques par le moyen des éthers cyanuriques.

Enfin, pour les urées, on a les équations suivantes :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + AzH^3$$
Urée ordinaire. — Amm. — Amm

$$C^4H^6Az^2O^2 + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + C^2H^5Az$$
Urée méthylique. — Amm. — Méthylamine.

$$C^6H^8Az^2O^2 + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + AzH^3 + C^4H^7Az$$
Urée éthylique. — Ethylamine.

Pour préparer ces alcalis, la méthylamine, par exemple, on fait bouillir l'éther méthylcyanurique avec une lessive de potasse dans un ballon surmonté d'un serpentin réfrigérant. Les vapeurs aqueuses se liquéfient dans ce serpentin, et la méthylamine va se condenser dans un récipient rempli d'eau pure. La décomposition de l'éther est longue : quand elle est terminée, on sature le liquide distillé avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et décompose le chlorhydrate par la chaux dans un petit ballon muni d'un tube à recueillir les gaz. L'appareil est disposé comme pour la préparation de l'ammoniaque. Le procédé d'extraction est le même pour toutes les ammoniaques; il ne varie que dans la disposition des appareils, qui doivent être appropriés à la volatilité du produit qu'on veut obtenir.

Plusieurs des alcaloïdes isolés d'une façon régulière par ce procédé avaient été obtenus dans des circonstances variées, et l'on ne savait de quelle manière les classer. Ainsi, l'action du chlore sur la caféine avait donné à M. Rochleder un alcali qui n'était autre que la méthylamine; la pétinine de M. Anderson était la butylamine, et quelques années avant la découverte de M. Wurtz, l'action de la potasse sur la narcotine avait fourni une base qui est probablement la propylamine. Grâce au travail

précédent, il a été possible de les classer et de leur donner le nom que leur constitution leur assigne.

Si l'on examine les formules de ces corps, on a :

$$\text{Ammoniaque. . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} H \\ H = AzH^3 \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Méthylamine. . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} C^2H^3 \\ H = C^2H^5Az = AzH^3 + C^2H^2 \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Éthylamine. . . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} C^4H^5 \\ H = C^4H^7Az = AzH^3 + 2(C^2H^2) \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Propylamine. . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} C^6H^7 \\ H = C^6H^9Az = AzH^3 + 3C^2H^2 \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Butylamine. . . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} C^8H^9 \\ H = C^8H^{11}Az = AzH^3 + 4C^2H^2 \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{Amylamine. . . .} \quad Az \left| \begin{array}{l} C^{10}H^{11} \\ H = C^{10}H^{13}Az = AzH^3 + 5C^2H^2 \\ H \end{array} \right.$$

Chaque terme de cette série diffère du précédent par les éléments (C^2H^2), et se rapproche de lui par toutes ses propriétés et tous ses caractères ; par conséquent tous ces corps sont homologues entre eux et homologues avec l'ammoniaque.

Cette série est au moins aussi bien caractérisée que celle des alcools et des acides, et les rapports de composition entre les divers termes sont identiquement les mêmes que ceux qu'on remarque entre les alcools et les acides gras correspondants. On a, en effet :

Alcool méthylique. . . $C^2H^4O^2$
Alcool éthylique. . . . $C^4H^6O^2 = C^2H^4O^2 + C^2H^2$
Alcool propylique. . . $C^6H^8O^2 = C^2H^4O^2 + 2(C^2H^2)$
Alcool butylique. . . . $C^8H^{10}O^2 = C^2H^4O^2 + 3(C^2H^2)$
Alcool amylique. . . . $C^{10}H^{12}O^2 = C^2H^4O^2 + 4C^2H^2$, etc.

et :

Acide formique. . . . $C^2H^2O^4$
Acide acétique . . . . $C^4H^4O^4 = C^2H^2O^4 + (C^2H^2)$
Acide propionique. . . $C^6H^6O^4 = C^2H^2O^4 + 2(C^2H^2)$
Acide butyrique. . . . $C^8H^8O^4 = C^2H^2O^4 + 3(C^2H^2)$
Acide valérianique. . . $C^{10}H^{10}O^4 = C^2H^2O^4 + 4(C^2H^2)$

Peu de temps après, M. Hofmann publia un travail remarquable qui fut une éclatante confirmation des recherches précédentes (1).

Il mit à profit cette idée dont il avait déjà tiré parti pour forcer, si je puis me servir de cette expression, le cyanogène à pénétrer dans la molécule de l'aniline, c'est-à-dire il essaya de faire agir sur l'ammoniaque un radical alcoolique combiné à un élément avide d'hydrogène, espérant par là éliminer ce corps et introduire à sa place le carbure mis en liberté.

Les chlorures, bromures et iodures se prêtent à ces sortes d'expériences; il choisit les bromures à cause de la trop grande volatilité des chlorures et de l'instabilité des iodures.

L'action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthyle, par exemple, est très-lente à la température ordinaire, surtout en présence de l'eau; mais si l'on emploie une solution alcoolique d'ammoniaque, et qu'on exécute la réaction vers 100° après avoir eu soin d'enfermer la matière dans de longs tubes afin d'éviter les pertes par vaporisation, on obtient, au bout de quelques heures, un abondant dépôt de bromhydrate d'ammoniaque, et il reste en dissolution un mélange de bromhydrate et de base. On l'évapore à sec, et on retire l'alcaloïde par une simple distillation sur la potasse :

$$C^4H^5Br + AzH^3 = C^4H^7Az,\ HBr$$

$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Bromure d'Ethyle.}} + Az \left| \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = \underbrace{Az \left| \begin{matrix} C^4H^5 \\ H,\ HBr \\ H \end{matrix} \right.}_{\text{Bromhydrate d'Ethylamine.}}$$

L'explication de cette réaction est toute naturelle, l'affinité du brome pour l'hydrogène l'a produite; mais celui-ci étant éliminé, la place qu'il a laissée libre est prise par le radical alcoolique et il se forme alors la nouvelle base.

Mais si, comme l'a dit M. Wurtz, ces corps sont de véritables ammoniaques, il n'y a pas de raison pour qu'ils ne se comportent pas eux-mêmes comme l'ammoniaque. Pénétré de cette idée, M. Hofmann fit réagir à son tour l'éthylamine sur le bromure d'éthyle, et il obtint par refroidissement

(1) *Ann. ch. et ph.*, t. XXX, p. 87, 3e série.

le bromhydrate d'un nouvel alcali, dont la formation s'explique par la formule suivante :

$$C^4H^5Br + C^4H^7Az = C^8H^{11}Az,HBr$$

$$C^4H^5Br + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5,HBr \\ H \end{matrix}\right.$$

Ethylamine. Bromydrate de diéthylamine.

Cette base, qui s'isole comme la précédente, prit tout naturellement le nom de *diéthylamine*.

Un raisonnement identique à celui que nous avons fait pour la diéthylamine amena M. Hofmann à attaquer celle-ci par le bromure d'éthyle, et il en retira la triéthylamine :

$$C^4H^5Br + C^8H^{11}Az = C^{12}H^{15}Az,HBr$$

$$C^4H^5Br + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5,HBr \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.$$

Diétylamine. Bromhydrate de triéthylamine.

Nous disions, en résumant le travail de M. Wurtz, que la série des ammoniaques était aussi bien caractérisée que celle des alcools et des acides gras; nous dirons maintenant qu'elle l'est beaucoup mieux, car le procédé si élégant de préparation que nous venons de détailler ne laisse plus aucun doute sur leur analogie avec l'ammoniaque, et montre d'une façon évidente que cette classe de corps a pour point de départ l'ammoniaque elle-même; il est impossible de remonter aussi haut dans les autres séries, et si l'on admet que les alcools et les acides ont l'eau pour premier terme, c'est par le raisonnement plutôt que par l'expérience.

Dans ce même travail, l'auteur essaya l'action du bromure d'éthyle sur l'aniline, et la découverte de l'éthylaniline et de la diéthylaniline prouva que cet alcaloïde était une ammoniaque composée tout à fait comparable à l'éthylamine de M. Wurtz, dans laquelle un équivalent d'hydrogène était remplacé par un équivalent de phényle.

On voit maintenant combien devient vaste le champ ouvert aux recherches sur les ammoniaques, car chacune possède trois équivalents d'hydrogène qu'on peut remplacer successivement et à volonté par des radicaux

alcooliques différents, et si l'on applique à ces corps la formule des combinaisons algébriques, on arrive au nombre formidable de 200,000 alcalis.

Il devient encore plus considérable si l'on tient compte d'une circonstance particulière qui peut ne pas donner lieu à des alcalis divers, mais qui pourrait à la rigueur en fournir sans qu'il y eût rien d'extraordinaire.

Prenons une molécule d'ammoniaque et appelons 1, 2, 3 les divers équivalents d'hydrogène :

$$Az\left\{\begin{array}{l}H^1\\H^2\\H^3\end{array}\right.$$

admettons que nous mettions le radical $C^{10}H^{11}$ en place de la molécule H^1, le radical $C^{32}H^{33}$ au lieu de la seconde, et $C^{12}H^5$ à la place de la troisième, nous aurons l'alcali nitrilé :

$$Az\left\{\begin{array}{l}C^{10}H^{11}\\C^{32}H^{33}\\C^{12}H^5\end{array}\right.$$

Ce corps sera-t-il le même que celui qu'on aurait obtenu en faisant :

$$H^1 = C^{12}H^5$$
$$H^2 = C^{32}H^{33}$$
$$H^3 = C^{10}H^{11}$$

Rien ne le prouve absolument, et l'on voit alors le nombre des alcalis augmenter considérablement par l'admission de cette hypothèse qui, après tout, n'est pas invraisemblable. On n'a remarqué rien de pareil dans les séries inférieures, qui ont été généralement très-bien étudiées; mais je ne sache pas qu'on ait cherché à approfondir ce point, et du reste cela ne prouverait pas dans la négative qu'on dût perdre tout espoir pour les séries supérieures, car la complication de la molécule fait intervenir des changements dans la préparation des corps, exige des températures plus élevées, etc. : toutes circonstances qui pourraient concourir à amener les variations dont nous venons de parler.

La découverte de M. Hofmann n'a pas eu pour seules conséquences, la préparation d'une foule de composés basiques, et l'établissement d'une théorie générale qui autorise à considérer les alcaloïdes comme des dérivés

de l'ammoniaque par substitution d'un, deux, trois équivalents de radical composé à un, deux, trois équivalents d'hydrogène, mais elle a encore permis de relier entre eux un grand nombre d'alcalis qui étaient épars dans nos tables chimiques, et qui aujourd'hui y entrent d'une façon certaine, soit comme identiques, soit comme isomériques aux bases qu'on obtient à l'aide du procédé de cet habile chimiste.

Quelques formules vont faire saisir la vérité de ces paroles.

L'étude de l'aniline a permis à M. Hofmann d'en retirer beaucoup de dérivés, de sorte qu'elle est devenue la tête d'une série très-complète de corps :

1 Aniline. . . . . . $C^{12}H^7Az$
2 Méthylaniline. . . . $C^{14}H^9Az = C^{12}H^7Az + C^2H^2$
3 Éthylaniline . . . . $C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2)$
4 Méthyléthylaniline . . $C^{18}H^{13}Az = C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2)$
5 Diéthylaniline. . . . $C^{20}H^{15}Az = C^{12}H^7Az + (4C^2H^2)$
6 Amylaniline . . . . $C^{22}H^{17}Az = C^{12}H^7Az + 5C^2H^2$
8 Éthylamylaniline. . . $C^{26}H^{21}Az = C^{12}H^7Az + 7(C^2H^2)$
11 Diamylaniline. . . . $C^{32}H^{27}Az = C^{12}H^7Az + 10(C^2H^2)$

Le sixième terme manque; on l'obtiendrait par l'action de l'iodure de méthyle sur l'amylaniline; on pourrait également préparer le neuvième et le dixième par l'action de l'iodure de propyle et de butyle sur l'amylaniline.

Quoi qu'il en soit, ces divers termes ne diffèrent les uns des autres que par $n(C^2H^2)$. Leur mode de dérivation, si clair et si intéressant, a fait rechercher à M. Hofmann si les alcalis volatils connus et découverts par les autres méthodes ne présenteraient pas entre eux des différences analogues, ce qui pourrait mettre sur la voie de leur constitution particulière, et il est arrivé à des résultats pleins d'intérêt.

Nous connaissons, dans la série dont la benzine est le premier terme, un certain nombre de carbures d'hydrogène qui diffèrent les uns des autres par C^2H^2 :

Benzine. . . $C^{12}H^6$
Toluène. . . $C^{14}H^8 = C^{12}H^6 + C^2H^2$
Xylène . . . $C^{16}H^{10} = C^{12}H^6 + 2(C^2H^2)$
Cumène. . . $C^{18}H^{12} = C^{12}H^6 + 3(C^2H^2)$
Cymène. . . $C^{20}H^{14} = C^{12}H^6 + 4(C^2H^2)$

Grâce à M. Zinin, la benzine a fourni l'aniline par le contact des agents réducteurs, et ses homologues ont également donné des bases qui sont à la première et entre elles, comme les hydrogènes carbonés précédents sont à la benzine et aux autres, c'est-à-dire qui diffèrent par $n(C^2H^2)$.

On a donc :

Aniline	$C^{12}H^7Az$
Toluidine	$C^{12}H^7Az + C^2H^2$
Xylidine.	$C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2)$
Cumidine	$C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2)$
Cymidine	$C^{12}H^7Az + 4(C^2H^2)$

Il résulte de la comparaison de ces deux séries, que la toluidine a la composition de la méthylaniline; la xylidine, celle de l'éthylaniline; la cumidine, celle de la méthyléthylaniline, et la cymidine, celle de la diéthylaniline.

Y a-t-il identité ou isomérie ?

Isomérie seulement, car M. Hofmann a constaté que la toluidine et la cumidine avaient des propriétés entièrement différentes de celles de la méthylaniline et de la méthyléthylaniline; et l'examen approfondi de la toluidine, de la cumidine et de la xylidine lui a prouvé qu'elles étaient amidées, tandis que les alcalis dérivés de l'aniline, qui possèdent leur composition, sont imidés ou nitrilés.

On aura, en effet :

$$\text{Toluidine} = Az\begin{cases} C^{14}H^7 \\ H \\ H \end{cases} \qquad \text{Méthylaniline} = Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \\ H \end{cases}$$

$$\text{Xylidine} = Az\begin{cases} C^{16}H^9 \\ H \\ H \end{cases} \qquad \text{Éthylaniline} = Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{cases}$$

$$\text{Cumidine} = Az\begin{cases} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{cases} \qquad \text{Méthyléthylanine} = Az\begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{cases}$$

Il a suffi, pour établir cette différence, de faire agir le bromure d'éthyle sur ces diverses substances, et de voir jusqu'à quel point la substitution devenait possible.

La méthyléthylaniline est donc un premier isomère de la cumidine; l'action du bromure de méthyle sur la xylidine en fournit un autre; un troisième et un quatrième sont obtenus par la réaction du bromure

d'éthyle sur la toluidine, ou par la réaction deux fois répétée du bromure de méthyle ; enfin on donne encore naissance à un alcaloïde isomérique par l'action du bromure de propyle sur l'aniline. De sorte qu'en résumé on aura six alcalis de même composition, mais tous différents de propriétés, ce qu'ils doivent à la différence de l'arrangement de leurs éléments :

$$\text{Cumidine} \; . \; . \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{array}\right.$$

$$\text{Méthylxylidine} \; . \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{16}H^{9} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{array}\right.$$

$$\text{Ethyltoluidine} \; . \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{14}H^{7} \\ C^{2}H^{5} \\ H \end{array}\right.$$

$$\text{Diméthyltoluidine} \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{14}H^{7} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \end{array}\right.$$

$$\text{Propylaniline} \; . \; . \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{12}H^{5} \\ C^{6}H^{7} \\ H \end{array}\right.$$

$$\text{Méthyléthylaniline} \; . \; . \; . \quad Az\left\{\begin{array}{c} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \end{array}\right.$$

En continuant ainsi pour le dernier terme de la série, on arriverait à avoir vingt alcalis isomériques.

Ces cas d'isomérie se retrouvrnt en nombre aussi grand dans les bases qui contiennent les radicaux $C^{n}H^{2n-1}$.

L'éthylamine est isomère de la diméthylamine :

$$Az\left|\begin{array}{c} C^{4}H^{5} \\ H \\ H \end{array}\right. = C^{4}H^{7}Az. \qquad Az\left|\begin{array}{c} C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{array}\right. = C^{4}H^{7}Az$$

Ethylamine. Diméthylamine.

La propylamine est isomère de la méthyléthylamine et de la triméthylamine.

$$\text{Propylamine} \; . \; . \; . \; . \quad Az\left|\begin{array}{c} C^{6}H^{7} \\ H \\ H \end{array}\right. = C^{6}H^{9}Az$$

$$\text{Méthyléthylamine} \; . \; . \quad Az\left|\begin{array}{c} C^{4}H^{5} \\ C^{2}H^{3} \\ H \end{array}\right. = 6^{6}H^{9}Az$$

$$\text{Triméthylamine} \; . \; . \; . \quad Az\left|\begin{array}{c} C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \end{array}\right. = C^{6}H^{9}Az$$

Si nous partons de la triéthylamine, nous trouvons quatre isomères :

Triéthylamine . . .	Az	C^4H^5, C^4H^5, C^4H^5	$= C^{12}H^{15}Az$
Dipropylamine . . .	Az	C^6H^7, C^6H^7, H	$= C^{12}H^{15}Az$
Butyléthylamine . . .	Az	C^8H^9, C^4H^5, H	$= C^{12}H^{15}Az$
Amylméthylamine . .	Az	$C^{10}H^{11}$, C^2H^3, H	$= C^{12}H^{15}Az$
Caproïnamine	Az	$C^{12}H^{13}$, H, H	$= C^{12}H^{15}Az$

C'est encore le procédé de M. Hofmann qui a été mis à profit dans ces dernières années par M. Cloëz (1), pour la préparation de trois bases qu'il a nommées *formyliaque*, *acétyliaque* et *propéniaque*. Il a fait chauffer en vases clos à 100° la liqueur des Hollandais bromée avec environ dix fois son volume d'une solution alcoolique saturée de gaz ammoniac, et il a obtenu un mélange salin contenant le bromhydrate de ces trois bases, dont les formules sont les suivantes :

Formyliaque . . .	C^2H^3Az
Acétyliaque . . .	C^4H^5Az
Propéniaque . . .	C^6H^7Az

La réaction qui leur donne naissance est la suivante, d'après M. Cloëz :

$$C^4H^4Cl^2 + 2AzH^3 = C^4H^5Az,\ HCl + AzH^3,\ HCl.$$

Il est une source qui, dans ces derniers temps, a donné, entre les mains de M. Anderson, une grande quantité d'alcalis volatils : c'est l'huile de Dippel, c'est-à-dire l'huile obtenue par distillation des os et des matières animales en vases clos ; il en a retiré la méthylamine, l'éthylamine, la trié-

(1) Institut, 1853, p. 213.

thylamine, la pétinine, l'aniline, la picoline, la lutidine, la pyridine et la collidine (1).

M. Anderson, après avoir rectifié cette substance, en a retiré une huile volatile très-complexe, qu'il a agitée avec l'acide sulfurique; la partie soluble a été traitée par la potasse caustique et l'huile régénérée a été soumise à des distillations fractionnées pour en retirer les divers alcalis.

M. Redtenbacher (2) a reconnu que lorsqu'on traite le sulfite d'aldéhyde ammoniaque par la chaux, on obtient de l'éthylamine :

$$\underbrace{C^4H^7Az,S^2O^6}_{\text{Sulf. d'aldéhyde. amm.}} + 2CaO = 2CaO, SO^3 + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Ethylamine.}}$$

Et comme M. Bertagnini a fait voir que toutes les aldéhydes se combinaient avec le sulfite d'ammoniaque, ce procédé peut acquérir une certaine généralité pour la préparation des alcalis organiques.

Si nous ajoutons aux alcalis précédents la lépidine (3) obtenue par M. Greville Williams dans la préparation en grand de la quinoléine, et dont la formule est $C^{20}H^9Az$, et la parvoline que ce même chimiste a retirée du goudron obtenu dans la distillation des schistes bitumineux (4) du Dorsetshire, et dont la formule $C^{18}H^{13}Az$ fait un isomère de la cumidine, nous aurons indiqué l'origine des bases organiques volatiles connues aujourd'hui.

THÉORIES ÉMISES SUR LA CONSTITUTION DES ALCALIS ORGANIQUES.

Maintenant que les procédés de préparation des alcalis volatils nous sont connus, nous allons essayer de donner une idée du mode d'arrangement de leurs éléments, de leur constitution propre.

La découverte de ces bases a été postérieure à celle des alcalis fixes puisque Sertüerner a isolé la narcotine en 1816, tandis que les premiers

(1) Anderson, *Philos. mag.*, XXXIII, 174, et *Ann. der chem. und pharm.*, LXX, p. 32. — *Edinb. philos. transact*, vol. XX, 2e part. et *Ann. der chem und pharm.*, LXXX, 44.

(2) *Ann. der chem. und pharm.*, t. XV. p. 122.

(3) *Transact. of the roy. soc. of Edinb.*, t. XXI, p. 111.

(4) *Ann. de Ch et Ph.*, t. XLV, p. 493, 3e série.

travaux de Runge et d'Unverdorben ne remontent pas plus haut que 1826; le nombre des bases fixes devint bientôt considérable, tandis que celui des alcaloïdes volatils resta à peu près stationnaire et fort restreint jusqu'en 1843, époque où M. Hofmann publia ses premières recherches. A partir de ce moment, l'équilibre entre le nombre des uns et des autres se rétablit très-vite pour être bientôt détruit en sens inverse, car la quantité des alcalis volatils devint prépondérante. C'est ce qui explique comment on ne scinda pas le problème et pourquoi on voulut enfermer dans une même théorie les bases fixes et volatiles. En effet, les premiers essais sur ce sujet datent de 1828, et toutes les théories qu'on imagina jusqu'en 1850 eurent trait à la fois à la constitution des unes et des autres qu'on admettait être identique. C'est à MM. Wurtz et Hofmann qu'on doit d'avoir divisé le problème qui, par ce fait même, a cessé d'être insoluble.

Tant que les analyses n'eurent pas appris que tous les alcaloïdes renfermaient de l'azote, on n'émit aucune hypothèse; mais dès que ce point fut admis, Robiquet se fit le défenseur d'une opinion qui faisait de l'ammoniaque elle-même le principe basique des alcaloïdes. Cette manière de voir trouva peu d'adeptes et beaucoup de contradicteurs, parce qu'on ne pouvait mettre l'ammoniaque en liberté par les moyens qui dégagent ce corps des composés ammoniacaux, mais qu'il fallait recourir aux procédés qui, tels que la distillation sèche, produisent de l'ammoniaque avec tous les corps azotés.

Comme, à cette époque, on croyait que toutes les bases contenaient de l'oxygène, on assimila les alcalis organiques aux bases oxygénées de la chimie minérale; mais on renonça bientôt à cette nouvelle conception, parce qu'on vit que l'oxygène de l'acide n'était pas toujours un multiple de celui de la base, et que le nombre des équivalents d'oxygène de la base était souvent aussi grand ou même plus grand que celui des équivalents d'oxygène de l'acide. S'il fût resté des adhérents à cette opinion, la découverte des alcalis privés d'oxygène aurait enlevé tous leurs doutes.

M. Liebig annonça, en 1830, que la capacité de saturation des alcaloïdes était en rapport avec l'azote qu'ils contenaient, et que la quantité de base qui sature un équivalent d'acide sulfurique renferme un équivalent d'azote; et comme il constata aussi qu'un équivalent de sulfate ou de nitrate desséché renfermait, comme les sels ammoniacaux correspondants, un

équivalent d'acide et un équivalent d'eau, on crut que l'azote existait dans le composé à l'état d'ammoniaque, et que cette ammoniaque était intimement combinée aux autres éléments. C'était l'opinion de Berzélius, qui faisait à peu près revivre l'hypothèse de Robiquet. Mais Liebig s'attacha à réfuter les conséquences qu'on venait de déduire de ses travaux; il s'appuya sur ces faits : 1° qu'il faut détruire la base pour en retirer l'ammoniaque; 2° que les chlorures de ces bases, traitées par du cyanate d'argent, fournissent un cyanate de ces bases, au lieu de donner naissance à du cyanate d'ammoniaque qui se changerait en urée. Une polémique s'engagea. Berzélius répondit aux observations précédentes que les alcaloïdes étaient des combinaisons d'ammoniaque avec les corps organiques, qui, à l'état de sels, n'étaient plus séparées par les alcalis; que si l'ammoniaque ne quittait pas la matière organique pour se combiner à l'acide cyanique, cela prouvait seulement que l'ammoniaque avait plus d'affinité pour la molécule complexe à laquelle elle était unie que pour cet acide. Son principal argument était toujours l'identité de constitution des sels ammoniacaux et des sels formés par les bases organiques.

Le jour où MM. Dumas et Pelouze annoncèrent que l'ammoniaque forme, par son contact avec l'huile de moutarde, une belle substance cristallisée qui jouit de toutes les propriétés basiques, cette théorie acquit une nouvelle force, et comme le dit Berzélius dans son *Traité de chimie*, « elle fut mise hors de doute. » Elle se précisa davantage, et on admit que les alcalis étaient une combinaison d'ammoniaque avec un autre corps, qu'on nomma copule. Les changements opérés dans les alcaloïdes étaient dus à des variations dans la copule. La composition de celle-ci peut être très-diverse ; si c'est un carbure d'hydrogène, ou un composé de charbon, d'hydrogène et d'azote, l'alcali n'est pas oxygéné; s'il y a de l'oxygène, la base devient oxygénée.

D'après Berzélius, un alcali organique devait donc se représenter par la formule :

$$AzH^3 + X.$$

X étant la copule, c'est-à-dire un composé pouvant renfermer du carbone, de l'hydrogène et même de l'azote, de l'oxygène et du soufre.

Pour expliquer l'introduction du chlore, du brome, etc., dans les alcalis organiques (1), Berzélius admet que l'hydrogène de l'ammoniaque reste intact et que la copule seule échange de l'hydrogène contre du chlore ou du brome. La chloraniline et la bromaniline se représentent alors par les formules suivantes :

Chloraniline. . . .	$C^{12}H^{3}Cl + AzH^{3}$
Bromaniline. . . .	$C^{12}H^{3}Br + AzH^{3}$

Lorsqu'on découvrit des alcaloïdes contenant plus d'un équivalent d'azote, les idées qu'on avait sur la relation entre la quantité d'azote dans les bases et leur capacité de saturation perdirent toute signification. Berzélius appropria sa théorie à ces nouveaux faits en disant que l'azote pouvait se rencontrer à plusieurs états dans les alcalis, qu'un équivalent seulement était sous forme d'ammoniaque et que le reste faisait partie de la copule où il pouvait entrer à l'état d'acide azoteux, d'amidogène, etc.

La découverte de la nitraniline mit hors de doute le fait que l'azote affecte des différences dans son mode de groupement. Berzélius écrivit ainsi sa formule :

$$AzH^{3} + C^{12}H^{3}O + AzO^{3}$$

L'ammoniaque subsistant, le caractère alcalin ne devait pas disparaître dans le nouveau composé; par ce moyen il ne faisait aucune concession à la théorie des substitutions qui donnait à ce corps la formule si simple :

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$$

dans laquelle AzO^{4} remplace H de l'aniline $C^{12}H^{7}Az$.

La découverte des bases cyaniques fut interprétée de la même façon.

La formule des ammoniaques composées est très-simple dans la théorie de Berzélius, et même celle-ci trouve un grand appui car elle se confond avec celle de l'hydrogène carboné que nous devons à M. Dumas.

Si, en effet, on admet que l'éther chlorydrique soit formé par l'union d'un équivalent de gaz oléfiant avec un équivalent d'acide chlorhydrique, il

(1) *Rapp. ann.*, 7e année, p. 330.

est tout naturel de supposer que ce carbure d'hydrogène, et par suite tous ses homologues, peuvent se combiner à une molécule d'ammoniaque; mais comme les hydrogènes carbonés sont neutres, on comprend aisément qu'en se conjuguant avec l'ammoniaque, ils ne lui enlèvent pas les propriétés basiques qu'elle possède à un si haut degré.

La formule générale des ammoniaques composées est alors :

$$C^nH^n + AzH^3$$

qui correspond exactement à celle des éthers simples :

$$C^nH^n + HCl$$

Les formules des alcaloïdes découverts par M. Hofmann sont analogues; si l'éthylamine est représentée par $AzH^3 + C^4H^4$, la diéthylamine, le sera tout naturellement par :

$$AzH^3 + (C^4H^4)^2$$

et la formule de la triéthylaminé deviendra :

$$AzH^3 + (C^4H^4)^3$$

Telle est la théorie de Berzélius qu'on connaît sous le nom de *théorie de l'ammoniaque;* selon lui, la constitution de tous les alcalis organiques est identique, ils contiennent un groupe fixe qui est l'ammoniaque et auquel ces corps doivent leur propriété alcaline; mais à côté de lui est un assemblage d'éléments divers renfermant du carbone, de l'hydrogène, souvent de l'oxygène, du chlore, du soufre et de l'azote. Par conséquent, ces corps sont identiques à ceux qu'on désigne sous le nom de *combinaisons conjuguées.*

L'autorité du nom de Berzélius, l'ardeur avec laquelle il cherchait, soit dans les diverses éditions de son *Traité*, soit dans son *Rapport annuel*, à interpréter les faits nouveaux de façon à les faire cadrer dans sa théorie, la firent admettre assez généralement.

Cependant l'assimilation des alcalis organiques aux combinaisons conjuguées est loin d'être parfaitement fondée, car cette classe de composés qui est devenue actuellement fort nombreuse, possède des caractères

très-tranchés qu'il est difficile de méconnaître, et que nous ne retrouvons nullement dans les alcaloïdes.

Examinons, par exemple, les circonstances qui accompagnent leur production. Quand deux corps sont mis en présence l'un de l'autre et produisent une combinaison conjuguée, on remarque une formation et une élimination d'eau, de telle sorte que la somme des éléments employés est plus grande que la somme de ceux du composé conjugé. Personne n'ignore, en effet, que l'acide hippurique contient les éléments du glycocolle et ceux de l'acide benzoïque moins ceux de l'eau, et que dans la préparation de l'acide sulfovinique, des éthers, des corps gras neutres, on constate toujours une perte qu'il faut attribuer à une élimination d'eau. Les bases organiques, au contraire, ne présentent rien de semblable dans leur formation.

De plus, les combinaisons conjuguées sont remarquables par leur instabilité et la propriété curieuse de fixer les éléments de l'eau sous de très-légères influences pour régénérer les corps qui ont servi à les produire; c'est ainsi que l'action de la potasse faible, des acides dilués, de l'eau elle-même, décompose les éthers et reforme l'acide et l'alcool d'où ils sont dérivés, que les amides reproduisent le sel d'ammoniaque correspondant avec la plus grande facilité, et qu'on peut saponifier les corps gras par tant de procédés différents.

Nous ne retrouvons rien de semblable dans les alcalis organiques; loin de se dédoubler avec facilité, ils ont une stabilité des plus remarquables, puisqu'ils résistent aux agents les plus énergiques, tels que le chlore, la potasse et l'acide sulfurique.

Il semble donc que les alcalis organiques diffèrent des combinaisons conjuguées à la fois par leur formation et par leur constitution.

Il est cependant des corps qu'on range parmi elles qui ne présentent pas les caractères que nous venons d'indiquer comme l'apanage de cette classe de composés; nous citerons la cyaniline, la mélaniline, l'acide formobenzoilique, qui sont rangés parmi les substances conjuguées, et qui cependant se forment sans élimination d'eau. On sait en effet que le cyanogène et l'aniline se combinent de toutes pièces pour produire la cyaniline, que l'union de la cyananilide et de l'aniline fournit la mélaniline, et que l'acide formobenzoïlique est exactement formé par la soudure des éléments de l'acide formique et de l'hydrure de benzoïle.

Si donc on range les alcalis parmi les combinaisons conjuguées, ce sera à cette classe de composés, établie depuis peu et fort restreinte, qu'il faudra les assimiler.

Une deuxième raison meilleure que la précédente repose sur l'impossibilité où l'on se trouve de former des composés correspondants aux nitriles avec les bases volatiles, les seules dont nous ayons à nous préoccuper ici. Si, comme le veut Berzélius, il se trouvait de l'ammoniaque dans leur molécule, l'acide phosphorique, en réagissant sur leurs sels oxygénés, donnerait naissance par l'élimination de quatre équivalents d'eau à des nitriles; mais il n'en est rien : la décomposition a lieu avec énergie et produit une matière charbonneuse, d'où on ne peut rien tirer de cristallisable et de défini. M. Hofmann en conclut donc qu'il n'y a pas dans ces sels quatre équivalents d'hydrogène basique, et par suite qu'ils ne renferment pas d'ammoniaque. M. Wurtz a répété ces expériences avec l'acétate d'éthylamine, l'étylacétamide, l'éthyloxamide et la méthyloxamide, et il a obtenu exactement les mêmes résultats. Il n'attache pas cependant une grande valeur à cette considération, parce que ces expériences sont très-délicates; il pense que l'acide phosphorique qui charbonne déjà les sels ammoniacaux dont la simplicité de constitution est très-grande, opérera *à fortiori* une décomposition trop brusque et trop profonde dans les sels à bases organiques où la molécule d'ammoniaque est compliquée de celle d'un hydrogène carboné.

Il lui préfère la suivante.

On connaît une substance nommée le furfurol, dont la composition se représente par la formule :

$$C^{30}H^{12}O^{12}.$$

Traitée par l'ammoniaque, elle donne la furfuramide par la réaction suivante :

$$\underset{\text{Furfurol.}}{C^{30}H^{12}O^{12}} + 2AzH^3 = 6HO + \underset{\text{Fufuramide.}}{C^{30}H^{12}Az^2O^6}$$

Si la méthylamine, l'éthylamine, l'aniline, etc., contiennent de l'ammoniaque, elles donneront par leur action sur le furfurol des corps comparables à la furfuramide; car la formation d'eau est dûe à l'élimination par l'oxygène des six molécules d'hydrogène de l'ammoniaque. L'expérience

prouve le contraire. Ces alcalis dissolvent le furfurol à la température ordinaire ; mais en chauffant, la masse se charbonne, devient visqueuse, et fournit une résine à peine azotée ; ce qui montre bien qu'ils ne renferment pas d'ammoniaque.

Tous ces phénomènes s'interprètent avec facilité au contraire, dans l'hypothèse que nous proposerons bientôt de considérer les alcalis volatils comme dérivés de l'ammoniaque elle-même, par substitution équivalent à équivalent, des radicaux alcooliques à l'hydrogène basique.

Nous avons dit plus haut que pendant une longue période la théorie de Berzélius fut généralement admise ; elle eut cependant des contradicteurs, et M. Liebig, qui dès le principe avait engagé avec le célèbre chimiste suédois une assez vive polémique, publia en 1842 une théorie sur la constitution des bases organiques (1).

On savait à cette époque que le gaz ammoniac chauffé avec du potassium ou du sodium, perd un équivalent d'hydrogène, et qu'un équivalent de ces métaux prend sa place. On avait également reconnu qu'une certaine quantité de l'hydrogène de l'ammoniaque peut être échangée contre des équivalents égaux d'autres corps simples, et même de radicaux composés ; enfin à ce moment, l'attention des chimistes était vivement éveillée sur une classe de corps dont M. Dumas avait découvert le premier représentant, l'oxamide, qu'on considérait comme formée de $AzH^2+C^2O^2$, et Laurent avait prouvé par la production de l'aniline avec l'acide phénique et l'ammoniaque, que les alcaloïdes peuvent prendre naissance dans les conditions où se préparent les amides.

Il essaya de montrer que l'alcalinité des corps était dûe à l'introduction du groupe AzH^2 dans leur molécule, et choisit justement ses exemples parmi les amides. Nous allons prendre ceux qu'il adopta lui-même, et les donner comme il le fit.

L'amidogène AzH^2 qu'il représente par Ad remplace l'oxygène dans les acides organiques, et forme des combinaisons qui cessent de jouir des propriétés acides.

---

(1) *Handwörterbuch der chemie von Liebig, Wohlen und Poggendorf,* Bd 1, p, 699.

Ainsi on a :

$C^2O^2 + O$	ac. oxalique	— très-acide
$C^2O^2 + AzH^2$	oxamide	— neutre
$C^4H^4O^2 + O$	ac. succinique	— très-acide
$C^4H^4O^2 + AzH^2$	succinamique	— neutre
$C^{14}H^5O^2 + O$	ac. benzoïque	— très-acide
$C^{14}H^5O^2 + AzH^2$	benzamide	— neutre

Vient-on à forcer la dosc du corps AzH^2 dans ces composés qui d'acides sont devcnus indifférents, nous les voyons devenir alcalins ; c'est ainsi quc l'urée sc déduit dc l'oxamide dont elle ne diffère qu'en ce qu'elle contient deux fois plus d'amidogènc. Comme c'est un corps alcalin, il s'ensuit bien que c'est l'amidogène qui apporte avec lui la propriété basique, puisqu'un équivalent d'amidogène change un acide en un composé indifférent qui n'a besoin dc son côté, pour devenir basique, que d'en fixer une nouvelle proportion.

Mais si, au lieu de considérer ces radicaux qui par leur union avec l'oxygène fournissent des acides, nous nous adressons à ccs autres radicaux qui possèdent jusqu'à un certain point les caractères de l'amidogène, on est tout naturellement conduit à penser que la substitution de l'amidogène à l'oxygènc fournira du premier coup un corps alcalin.

Telles sont les considérations qui ont porté M. Licbig à admettre que l'alcalinité d'un composé provicnt de la présence de l'amidogènc dans sa molécule, a écrire la formule de l'ammoniaque :

$$AzH^2 + H$$

et celle des alcalis organiques :

$$AzH^2 + X$$

X désignant un de ces radicaux, tels que C^2H^3, C^4H^5, qui par leur union avec l'oxygène ne forment pas des acides, mais des corps jouant le rôle de bases. Il y a donc identité entre leur constitution et cellc des amides qu'on exprime par la formule :

$$AzH^2 + Y ;$$

Y représentant un radical qui, uni à l'oxygène, fournit des acides.

Cette théorie, pas plus que la précédente, ne peut servir à représenter la constitution de tous les alcaloïdes, mais on serait fort injuste de ne pas reconnaître tous les progrès dont la science lui est redevable ; il suffit pour s'en convaincre de lire les paroles par lesquelles M. Liebig prophétisait, à sept années de distance, la découverte des ammoniaques composées. Ces paroles ne sont, au reste, que la traduction en proposition de la formule :

$$AzH^2 + X.$$

Les voici :

« Si l'on pouvait substituer l'amidogène à l'oxygène des oxydes de méthyle et d'éthyle, on obtiendrait à coup sûr des corps tout à fait comparables à l'ammoniaque elle-même. »

Jamais plus belle prévision n'a été réalisée d'une façon plus heureuse.

Cette théorie, qu'on a nommée *théorie de l'amidogène*, qui assimilait les alcalis organiques aux amides, n'était qu'une branche de la théorie générale que Liebig appliqua aux alcools et aux éthers, et qui est connue sous le nom de *théorie de l'éthyle;* en effet, un éther simple se représente par la formule :

$$C^nH^{2n-1},R$$

et un alcali organique par la formule :

$$C^nH^{2n-1}, AzH^2.$$

Cette manière d'envisager les alcaloïdes ne fut pas soutenue par M. Liebig avec la passion qui anima Berzélius pour la défense des vues qu'il avait adoptées ; il ne revint même pas sur ce sujet. Il est des faits à l'interprétation desquels elle ne peut se prêter ; ainsi, cette théorie repose sur l'assimilation des alcalis organiques aux amides, et la stabilité du groupement AzH^2 auquel on ne peut enlever l'hydrogène qu'il renferme ; or, le contraire est parfaitement prouvé, et l'ammoniaque est susceptible de perdre aussi bien deux et trois équivalents d'hydrogène qu'un seul. Ainsi, l'oxalate d'ammoniaque qui fournit l'oxamide par la soustraction de deux équivalents d'eau donne naissance au cyanogène (nitrile) quand il en disparaît quatre.

Cette analogie se poursuit dans les sels ammoniacaux acides, et on a constaté l'identité de ces réactions sur plusieurs alcalis et notamment sur les sels d'une des bases les mieux caractérisées, l'aniline.

Les mêmes raisons font qu'il est impossible d'expliquer, dans cette théorie, le mode de formation et la constitution des bases secondaires et tertiaires de M. Hofmann, puisque tout l'hydrogène de l'ammoniaque y est remplacé équivalent à équivalent par des radicaux composés.

Laissons donc ces deux théories qui toutes deux ont rendu à la science des services signalés, mais qui ne peuvent, dans l'état actuel des choses, expliquer tous les faits connus, et cherchons une manière plus générale de les interpréter.

Et d'abord, nous croyons utile de diviser le problème.

Il est peu probable que l'infinie variété des alcaloïdes, qui diffèrent aussi bien par leur origine que par leurs propriétés physiques et chimiques, puisse s'appliquer dans un même moule, et c'est là le grand tort des deux théories précédentes de vouloir représenter de la même manière des corps entièrement distincts. Nos connaissances sur la constitution des alcalis oxygénés sont si peu nombreuses, si peu précises, qu'il serait pour le moins prématuré de porter un jugement sur ce sujet; le mieux est de s'abstenir, et l'avenir se réserve probablement de nous montrer que Berzélius et M. Liebig avaient l'un et l'autre raison, qu'il est des bases formées par la conjugaison de l'ammoniaque avec des corps organiques de même qu'il y a des alcalis où l'amidogène entre comme partie constituante distincte.

Mais grâce aux travaux de MM. Wurtz et Hofmann nous sommes plus avancés quant à ce qui regarde les alcaloïdes volatils et nous pouvons formuler une opinion logique et vraisemblable. Raisonnons donc pour eux seulement.

Berzélius admet que c'est à l'ammoniaque qu'est due l'alcalinité des bases et que la diversité de leurs propriétés tient à la diversité des éléments qui s'y ajoutent; il procède par juxtaposition comme le veut la théorie électrochimique.

M. Liebig, éclairé par le jour nouveau qu'a amené la découverte des phénomènes de substitution, procède par voie de remplacement. Une des trois molécules d'hydrogène de l'ammoniaque disparaît, et sa place libre est exactement remplie par un de ces groupes alcooliques qui existent dans les éthers, qui possèdent la stabilité des corps simples et sont remarquables par la facilité avec laquelle ils passent d'une combinaison dans une autre;

voilà l'indication précise qui permet de prévoir les bases primaires :

$$Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ C^{n}H^{2n-1} \end{array} \right.$$

Mais pourquoi s'arrêterait-on en si beau chemin ? Pourquoi une molécule d'hydrogène posséderait-elle seule cette faculté de substitution à l'exclusion des deux autres?

Il n'y a aucune raison à ce qu'il en soit ainsi, et la découverte des imides et des nitriles d'une part, et de l'autre, celle des bases secondaires et tertiaires de M. Hofmann, en a fourni la preuve certaine.

Partons donc de ce point, qu'il est possible d'enlever à l'ammoniaque, non pas un seulement, mais ses trois équivalents d'hydrogène, et nous aurons la théorie logique qui permet d'enceindre sous une même formule tous les alcaloïdes volatils. L'expérience a prouvé qu'il en était ainsi ; mais si l'on remplace tout l'hydrogène de l'ammoniaque par des radicaux capables de neutraliser la basicité des éléments primitifs, rien n'empêche d'admettre qu'on ne puisse lui substituer des radicaux incapables d'affecter le caractère alcalin, je dirai plus, apportant avec eux les propriétés acides. Telle est la question que la nouvelle théorie mettait aussitôt à l'étude, et sa solution positive a prouvé la vérité des idées qui permettaient de la prédire.

Nous verrons bientôt, en effet, que si l'on peut obtenir l'éthylaniline et la diéthylaniline :

$$Az \left| \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{array} \right. ; \quad Az \left| \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{array} \right.$$

on a préparé également des di et des trialcalamides, l'acétanilide et la diacétanilide :

$$Az \left| \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{3}O^{2} \\ H \end{array} \right. ; \quad Az \left| \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{3}O^{2} \\ C^{4}H^{3}O^{2} \end{array} \right.$$

Les alcalis organiques volatils dérivent donc tous de l'ammoniaque par substitution de groupes organiques à l'hydrogène. Ils peuvent évidemment se diviser en trois classes :

1° Les alcalis primaires ou amidés (suivant l'expression de M. Hofmann) qui sont tous compris dans la formule générale :

$$Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ X \end{array} \right.$$

Ce sont de beaucoup les plus importants aujourd'hui; il suffit, en effet, de citer la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, la pétinine, l'aniline, la toluidine, la cumidine et la xylidine.

2° Les alcalis secondaires ou imidés qui s'expriment par la formule :

$$Az \left| \begin{array}{l} H \\ X \\ Y \end{array} \right.$$

Nous citerons la diéthylamine, la diméthylamine et la méthyl éthylamine; la méthylaniline, l'éthylaniline et l'amylaniline; l'éthyltoluidine et la méthyltoluidine, auxquelles il faut probablement ajouter la pipéridine et la conine.

3° Les alcalis tertiaires ou nitrilés qui sont représentés d'une façon générale par :

$$Az \left| \begin{array}{l} X \\ Y \\ Z \end{array} \right.$$

Nous placerons dans cette classe la triméthylamine, la triéthylamine, la triamylamine, la méthyldiéthylamine, la méthyléthylamylamine; la méthyléthylaniline, la diméthylaniline, la diéthylaniline, la diéthyltoluidine, la nicotine et probablement les alcalis homologues suivants C^nH^{2n-5} retirés par distillation des matières animales et nommés :

Pyridine. . . .	$C^{10}H^5Az = Az,\ C^{10}H^5$
Picoline. . . .	$C^{12}H^7Az = Az,\ C^{12}H^7$
Lutidine. . . .	$C^{14}H^9Az = Az,\ C^{14}H^9$
Collidine. . . .	$C^{16}H^{11}Az = Az,\ C^{16}H^{11}$
Parvoline. . . .	$C^{18}H^{13}Az = Az,\ C^{18}H^{13}$

On ne connaît pas les relations chimiques de leurs radicaux.

L'explication des noms *alcalis amidés, imidés, nitrilés*, qu'on a donnés aux alcalis primaires, secondaires et tertiaires, est très-simple.

1° Une amide est un composé qui diffère d'un sel ammoniacal neutre en ce qu'il renferme deux équivalents d'eau en moins, et il peut être considéré comme représentant une molécule d'ammoniaque dont le tiers de l'hydrogène est remplacé par un radical d'acide :

$$\underset{\text{Acétate d'amm.}}{AzH^4O,\ C^4H^3O^3} - 2HO = \underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^3O^2,\ AzH^2}$$

d'où :

$$C^4H^3O^2,\ AzH^2 = Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ C^4H^3O^2, \end{array} \right.$$

qui rentre exactement dans la formule

$$Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ X \end{array} \right.$$

Il en est de même de l'alcali primaire. C'est encore une molécule d'ammoniaque qui sert de type et qui a perdu un équivalent d'hydrogène, mais la substitution, au lieu de s'être faite par un radical acide, a été opérée par un radical basique :

$$\text{Éthylamine} = Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ C^4H^5 \end{array} \right. \text{ dérivé de la même formule } Az \left| \begin{array}{l} H \\ H \\ X \end{array} \right.$$

2° Une imide est un composé correspondant à un sel d'ammoniaque acide et en dérivant par soustraction de quatre équivalents d'eau ; il peut être envisagé comme constituant une molécule d'ammoniaque où deux équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par un radical biatomique :

$$\underset{\text{Bisuccinate d'ammoniaque.}}{AzH^4O,\ HO\ C^8H^4O^6} - 4HO = \underset{\text{Succinimide.}}{C^8H^5AzO^4}$$

d'où :

$$C^8H^5AzO^4 = Az \left| \begin{array}{l} (C^8H^4O^4)'' \\ H \end{array} \right.$$

Il est des corps tout à fait semblables aux imides dans lesquels la molécule biatomique $C^8H^4O^4$ est remplacée par un groupe de deux molécules monoatomiques; ces composés répondent exactement à la formule générale :

$$Az \left| \begin{array}{l} H \\ X \\ Y \end{array} \right.$$

Ainsi l'azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène se représente par :

$$C^{28}H^{11}AzO^{6} = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ C^{14}H^{5}O^{4} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{array} \right.$$

Les alcalis secondaires sont tout à fait semblables à ces derniers corps. Car on a :

$$\text{La méthyléthylamine} = Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \end{array} \right.$$

qui rentre exactement dans la formule :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ X \\ Y \end{array} \right.$$

3° Un nitrile est un composé dérivé d'une amide par l'élimination de deux équivalents d'eau; ainsi l'acétonitrile est C^4H^3Az, car,

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^3O^2,AzH^2} - 2HO = \underset{\text{Acétonitrile.}}{C^4H^3Az}$$

Donc l'amidogène qui est dans l'amide doit perdre, pour se changer en nitrile, les deux équivalents d'hydrogène basique qu'il contient, et par suite, tout cet hydrogène doit disparaître ; aussi la formule générale des nitriles est-elle :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} X \\ Y \\ Z \end{array} \right.$$

et la méthyléthylamylamine se représente-t-elle par :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right.$$

Il est un certain nombre de caractères auxquels on reconnaît et par lesquels on distingue les uns des autres les alcalis amidés, imidés et nitrilés; nous allons les passer successivement en revue.

1° *Alcalis amidés.* — On en connaît deux séries principales : dans la première sont les bases homologues à radical C^nH^{2n-1}. Les principales sont :

La méthylamine. . . . . $C^2H^5Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ H \\ H \end{array} \right.$

L'éthylamine. . . . . . $C^4H^7Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \\ H \end{array} \right.$

La propylamine. . . . . $C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^6H^7 \\ H \\ H \end{array} \right.$

La butylamine. . . . . . $C^8H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^8H^9 \\ H \\ H \end{array} \right.$

L'amylamine. . . . . . $C^{10}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{array} \right.$

Dans la seconde sont les alcalis à radical C^nH^{2n-7}, correspondants aux alcools dits aromatiques :

L'aniline. . . . . $C^{12}H^7Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{array} \right.$

La toluidine. . . . . . $C^{14}H^9Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^7 \\ H \\ H \end{array} \right.$

La xylidine.. . . . . . $C^{16}H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{16}H^9 \\ H \\ H \end{array} \right.$

La cumidine. . . . . . $C^{18}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{array} \right.$

Elles s'obtiennent :

1° Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques ou cyanuriques :

$$\underset{\text{Cyanate de méthyle.}}{C^2H^3O,C^2AzO} + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + \underset{\text{Méthylamine.}}{C^2H^5Az}$$

2° Par la réaction des éthers simples, bromhydriques ou iodhydriques sur l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{C^2H^3I} + Az \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right. = IH + \underset{\text{Méthylamine.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ H \\ H \end{array} \right.}$$

3° Par l'action des agents réducteurs, acide sulfhydrique, acétate de fer sur des carbures d'hydrogène nitrés :

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^{12}H^5(AzO^4)} + 6HS = \underset{\text{Aniline.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{array} \right.} + 4HO + 6S$$

4° L'action de la potasse sur plusieurs substances organiques, l'indigo, etc., en donne quelques-unes, l'aniline, par exemple.

5° La distillation sèche des matières azotées, de l'huile de goudron de houille, de l'huile d'os en fournit plusieurs : l'aniline, la méthylamine, l'éthylamine, la butylamine.

Ces bases sont volatiles, se combinent avec les acides, et se préparent comme l'ammoniaque par un de leurs sels et un oxyde métallique tel que la chaux :

$$\underset{\text{Chlor. de méthylam.}}{C^2H^5Az,\ HCl} + CaO = CaCl + HO + \underset{\text{Méthylam.}}{C^2H^5Az}$$

1° Elles se combinent aux hydracides à la façon de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Méthylam.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right.} + HCl = \underset{\text{Chlor. de méthylammon.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^3\end{matrix}\right., Cl}$$

2° Il en est de même des sels qu'elles donnent avec les oxacides :

$$\underset{\text{Méthylam.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right.} + SO^3,HO = \underset{\text{Sulfate de méthylamine.}}{\left(Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H^3\end{matrix}\right.\right) O,\ SO^3}$$

3° Mises en contact avec les chlorures acides, elles donnent naissance à une espèce d'ammoniaque dans laquelle un deuxième équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de radical d'acide :

$$\underset{\text{Ethylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.} + C^4H^3O^2,\ Cl = \underset{\text{Ethylacétamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right.} + HCl$$

Le chlorure de cyanogène a fourni à MM. Cahours et Cloëz une réaction analogue.

En effet, on a :

$$\underset{\text{Aniline.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlor. de cyanogène.}}{CyCl} = HCl + \underset{\text{Cyananilide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\Cy\\H\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Ethylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlor. de cyanog.}}{CyCl} = HCl + \underset{\text{Ethylcyanamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Cy\\H\end{matrix}\right.}$$

Ces bases sont peu volatiles, mais chauffées vers 180°, elles se décomposent en bases volatiles qui ne renferment plus d'hydrogène basique et dont le dernier équivalent a été remplacé par un équivalent de radical alcoolique.

Ainsi l'éthylcyanamide $Az\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\Cy\\H\end{array}\right.$ fournit entre autres produits la diéthylcyanamide $Az\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\C^4H^5\\Cy\end{array}\right.$ sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

4° En présence des acides anhydres elles fournissent, comme l'ammoniaque, des corps qui ne sont pas des sels, mais qui sont analogues aux amides.

5° Elles se comportent comme l'ammoniaque avec les éthers composés :

$$\underset{\text{Méthylamine.}}{Az^2\left\{\begin{array}{c}(C^4H^5)^2\\H^2\\H^2\end{array}\right.} + \underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{2(C^4H^5O,\ C^2O^3)} = \underset{\text{Méthyloxamide.}}{Az^2\left\{\begin{array}{c}(C^4H^5)^2\\(C^4O^4)''\\H^2\end{array}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}$$

On a en effet, avec l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Ammoniaq.}}{Az^2\left\{\begin{array}{c}H^2\\H^2\\H^2\end{array}\right.} + \underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{2(C^4H^5O,\ C^2O^3)} = \underset{\text{Oxamide.}}{Az^2\left\{\begin{array}{c}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{array}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2}$$

6° La même réaction se passe avec les bromures, iodures des alcools ou éthers bromhydriques et iodhydriques, et il se forme un alcali imidé par l'échange d'une molécule d'hydrogène contre une molécule des radicaux de ces alcools.

$$\underset{\text{Ethylam.}}{Az\left\{\begin{array}{c}C^4H^5\\H\\H\end{array}\right.} + C^2H^3Br = HBr + \underset{\text{Ethyméthylamine.}}{Az\left\{\begin{array}{c}C^4H^5\\C^2H^3\\H\end{array}\right.}$$

7° Leur réaction sur l'acide nitreux est encore celle de l'ammoniaque. En effet, on a :

$$\underset{\text{Aniline.}}{Az\left\{\begin{array}{c}C^{12}H^5\\H\\H\end{array}\right.} + AzO^3 = \underset{\text{Alcool phénique.}}{C^{12}H^6O^2} + 2Az + HO$$

$$\underset{\text{Ammon.}}{Az\left\{\begin{array}{c}H\\H\\H\end{array}\right.} + AzO^3 = 3HO + 2Az$$

2HO correspondent à $C^{12}H^6O^2$, car tous deux représentent 4 volumes.

Avec l'éthylamine on a une réaction un peu différente : ce n'est pas l'alcool qui prend naissance, mais l'éther nitreux correspondant.

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \\ H \end{array} \right.} + 2AzO^3 = 2Az + \underset{\text{Ether nitreux.}}{C^4H^5O,\ AzO^3} + 2HO$$

Par le fait, cette réaction ressemble beaucoup à la précédente, car on passe très-aisément de l'alcool à l'éther nitreux et inversement ; il est probable que toutes les fois que l'acide nitreux réagira sur un alcaloïde pour donner un alcool formant des éthers stables, l'éther nitreux prendra naissance ; tandis qu'au contraire, si l'alcool ne fournit pas d'éther, ce sera l'alcool qui résultera de cette réaction.

Un alcali étant donné, on reconnaîtra qu'il est amidé quand, en le traitant par les iodures ou les bromures d'alcools, il fournira un alcali imidé.

2° *Alcalis imidés.* — On en connaît encore deux séries correspondantes aux précédentes.

Dans la première sont les bases à radical C^nH^{2n-1},

La diméthylamine. . . . $C^4H^7Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{array} \right.$

La méthyléthylamine. . . $C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.$

La diéthylamine. . . . . $C^8H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.$

Dans la seconde sont les bases à radicaux C^nH^{2n-7} et C^nH^{2n-1}

L'éthylaniline. . . . . $C^{16}H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.$

L'éthyltoluidine . . . . $C^{18}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^7 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.$

Ces alcalis se forment par l'action des bromures et iodures d'alcools sur les alcalis amidés.

Ils possèdent les propriétés générales des alcalis précédents, et donnent comme eux des sels comparables à ceux d'ammoniaque :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right. + HCl = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5,\\H^2\end{matrix}\right. Cl$$

Diéthylam. Chlor. de diéthylam.

et avec les oxacides on a :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right. + SO^3, HO = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right. O,SO^3$$

Diméthylamine. Sulfate de diméthylamine.

Traités par le chlorure de cyanogène, ils donnent naissance à un corps qui ne contient plus d'hydrogène basique. Ainsi on a l'éthylphénylcyanamide :

$$C^{18}H^{10}Az^2 = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4H^5\\Cy\end{matrix}\right.$$

et la diéthylcyanamide :

$$C^{10}H^{10}Az^2 = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\Cy\end{matrix}\right.$$

Ces corps sont des liquides alcalins volatils sans décomposition dont nous avons déjà indiqué un mode de préparation, car nous avons vu qu'à 180° l'éthylcyanamide fournissait divers produits, et entre autres la diéthylcyanamide.

L'action des autres chlorures d'acides n'a pas encore été examinée; j'ai fait sur ce sujet quelques essais que le temps ne m'a pas permis de compléter.

Si l'on place dans un ballon de la diéthylamine anhydre et qu'on y fasse tomber goutte à goutte du chlorure d'acétyle, il se produit des fumées abondantes et un bruissement analogue à celui d'un fer rouge qui arrive en contact avec de l'eau ; il faut avoir le soin de refroidir le vase, sans quoi l'ébullition est très-vive et projette hors du vase la majeure partie du produit; les deux liquides disparaissent bientôt et se concrètent en une masse solide nacrée. Si on cherche à la laver à l'eau, elle se décompose aussitôt et fournit de l'acétate de diméthylamine; mais si on la traite à plusieurs reprises par de l'éther anhydre pour enlever l'excès de chlorure d'acétyle, et

qu'on la dessèche dans le vide, on obtient une substance solide cristalline qui fond à une température peu élevée et se prend par le refroidissement en une masse radiée qui constitue probablement le corps :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{array} \right.$$

Le chlorure de benzoyle fournit des résultats identiques; des fumées abondantes, un bruit aigu accompagnent l'introduction de chaque goutte de chlorure dans la diéthylamine anhydre et il en résulte de longues aiguilles s'irradiant d'un centre commun et décomposables par l'eau.

Ces deux chlorures attaquent de la même façon l'éthylaniline ; la réaction s'accompagne d'un développement de chaleur beaucoup moindre, mais appréciable cependant à la main ; au bout d'une demi-heure de contact environ, il se dépose au sein du liquide de petits cristaux grenus qui en opèrent presque complétement la solidification. Si on les lave à l'éther anhydre et qu'on les mette en contact avec de l'eau, ils se décomposent et fournissent de l'acétate d'éthylaniline.

On doit obtenir des composés identiques par la réaction des chlorures d'acides sur les corps analogues aux hydramides, renfermant un radical basique en place du second équivalent d'hydrogène, avec la benzoïlanilide par exemple. On ne connaît pas l'action des éthers composés et des acides anhydres sur les alcalis imidés; les quelques expériences que j'ai réalisées semblent prouver qu'il se forme avec ces agents des corps identiques à ceux que donnent les chlorures d'acides.

La réaction de l'acide nitreux sur les alcalis imidés n'a pas été étudiée davantage; plusieurs résultats probables peuvent être prévus : choisissons, par exemple, l'éthylaniline. Si la réaction est analogue à celle que fournissent les alcalis amidés, il en résultera ou le phénéthol, ou l'alcool phénique et l'éther nitreux.

Les équations suivantes font comprendre ces assertions :

$$\underset{\text{Aniline.}}{Az \left\{ \begin{array}{c} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{array} \right.} + AzO^3 = \underset{\text{Alc. phénique.}}{C^{12}H^6O^2} + HO + 2Az$$

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right. + AzO^3 = C^{16}H^{10}O^2 + HO + 2Az$$

Éthylaniline. Phénéthol.

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right. + 2AzO^3 = C^{12}H^6O^2 + C^4H^5O,\ AzO^3 + 2Az$$

Alc. phénique. Éther nitreux.

J'ai essayé de résoudre cette question, et mes expériences ont porté sur un terme distinct et bien net de chacune des deux séries d'alcalis imidés, l'éthylaniline et la diéthylamine.

Elles ont conduit à un résultat identique, et qui montre que dans ces alcaloïdes formés par l'adjonction de plusieurs groupes les uns aux autres, la soudure n'est pas parfaite, et que les radicaux y gardent, au contraire, une certaine individualité.

Avec l'éthylaniline on a :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right. + 2AzO^3 = C^{12}H^6O^2 + C^4H^5O,\ AzO^3 + 2Az$$

Éthylaniline. Alcool phénique Éther nitreux.

Avec la diéthylamine on obtient :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right. + 3AzO^3 = 2(C^4H^5O,\ AzO^3) + 2Az + HO$$

Diéthylamine. Éther nitreux.

Pour réussir complétement avec l'éthylaniline, il faut se placer dans les conditions suivantes :

On met dans un tube bouché un peu d'éthylaniline, à laquelle on ajoute un excès d'acide chlorhydrique qu'on étend de deux fois son volume d'eau quand la combinaison est opérée.

On y verse goutte à goutte une solution aqueuse de nitrite de potasse (1); la liqueur devient d'un rouge de sang, et il s'en échappe des bulles ga-

(1) Ce nitrite de potasse est très-impur et obtenu simplement par la calcination modérée du nitre dans un creuset en fer; c'est donc un mélange de potasse, de nitre et de nitrite de potasse qui réagit seul.

zeuses. Elles contiennent de l'azote, mais il est loin d'être pur, car il répand l'odeur agréable de la pomme de reinette, et brûle avec une flamme jaunâtre; en même temps il se forme des gouttes huileuses brunes, qui se réunissent à la surface de la liqueur. On chauffe légèrement si le dégagement gazeux se ralentit, et on continue à verser le nitrite tant que la couleur rouge persiste; dès qu'elle fait place à une teinte jaunâtre, on s'arrête et on étend d'eau; sans cette précaution, l'oxydation se continuerait, l'huile séparée s'épaissirait, deviendrait noire, et finirait même par donner une substance gluante et résineuse. L'eau précipite l'huile au fond du tube; on la lave à l'eau, à l'acide chlorhydrique, où elle reste insoluble, ce qui montre qu'elle n'est pas formée par un alcaloïde.

L'odeur de pommes de reinette était une preuve convaincante de la formation de l'éther nitreux; la même expérience, répétée avec l'aniline pure, donne naissance, au sein du liquide, à des phénomènes identiques aux précédents, mais le gaz ne possède nullement l'odeur de pommes; je m'attendais à ce qu'il éteignît simplement les allumettes, aussi ai-je été fort étonné de le voir s'enflammer; je n'ai pas déterminé la composition de ce gaz combustible. Sa formation et celle de la matière visqueuse prouvent que la réaction n'est pas aussi simple que le supposait Hunt, et que l'oxydation va plus loin et fournit d'autres dérivés.

Le liquide huileux obtenu avec l'aniline et l'éthylaniline a été essayé comparativement et a donné les mêmes réactions.

La majeure partie passe à la distillation vers 188° et présente tous les caractères de l'alcool phénique; il n'agit pas sur les réactifs colorés, se combine à la potasse en donnant un sel cristallisé, est violemment attaqué par l'acide nitrique, se dissout dans l'alcool et l'éther, reste sans se dissoudre sensiblement dans l'eau et réduit les sels d'argent et de mercure.

Dans cette distillation, il passe au commencement un peu d'acide nitreux et il reste dans la cornue un charbon boursouflé.

Enfin, j'ai fait rendre le gaz produit dans un flacon entouré d'un mélange de glace et de sel, et j'ai recueilli dans le cas de l'éthylaniline une proportion notable d'éther nitreux dont je n'ai pas obtenu de traces avec l'aniline.

Avec la diéthylamine les phénomènes sont identiques; en se plaçant dans les conditions précédentes, il y a un vif dégagement d'azote, entraî-

nant avec lui de l'éther nitreux qu'on peut condenser dans un mélange réfrigérant.

Par conséquent, un alcali imidé fournit, outre l'alcool et l'éther nitreux que donne la base amidée de laquelle il dérive, l'éther nitreux correspondant au radical composé qui a été substitué à la deuxième molécule d'hydrogène basique.

Par suite, l'acide nitreux peut être employé avec succès pour distinguer un alcali amidé de son isomère imidé, la butylamine, par exemple, de la diéthylamine; car la première donnera, par son contact avec ce corps, l'éther nitreux de l'alcool butylique, et la seconde, l'éther nitreux de l'alcool ordinaire. On peut encore par ce moyen reconnaître rapidement et sûrement si un alcali contient tel ou tel radical, le méthyle, l'éthyle, le phényle, etc.

On sait que la brucine fournit du nitrite de méthyle sous l'influence des oxydants et que la narcotine produit dans les mêmes conditions du nitrite d'éthyle; ces éthers prendraient-ils naissance par l'oxydation de ces alcaloïdes au moyen de l'acide nitreux? Telle est l'importante question sur laquelle on n'est pas encore complétement d'accord, et qui résolue positivement jetterait un jour nouveau sur la constitution des bases naturelles; car alors la brucine serait un alcali méthylé, la narcotine un alcali éthylé, et bien d'autres peut-être conduiraient à des conclusions analogues. La solution de ce problème m'occupe actuellement.

Toutes les propriétés de ces bases sont en général fort peu connues; ainsi leurs points d'ébullition, leurs densités, etc., n'ont pas été déterminées; on n'a guère établi leur composition qu'au moyen des chlorures doubles qu'ils forment avec le chlorure de platine et de quelques autres sels qu'on peut isoler aisément, soit par leur insolubilité, soit par leur facile cristallisation. Cela se comprend, car si l'on continue trop longtemps l'attaque de l'ammoniaque par un excès de bromure d'éthyle, au lieu de ne produire que l'éthylamine, on donne aussi naissance à de la diéthylamine, et de même pour les autres. Il est fort difficile de s'arrêter au moment convenable, et l'on n'a le plus souvent que des mélanges de ces divers alcaloïdes.

La réaction caractéristique des bases imidées est de fournir des alcalis nitrilés avec les bromures, ou iodures d'alcools; c'est par la vérification de ces faits qu'on est arrivé à classer parmi les bases imidées la conine

et la piperidine. Si en effet on les traite par le bromure d'éthyle, on obtient un alcali qui est nitrilé :

$$\text{La pipéridine} = C^{10}H^{11}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{10} \\ H \end{array} \right.$$

$$\text{La conine} = C^{16}H^{15}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{16}H^{14} \\ H \end{array} \right.$$

$C^{10}H^{10}$, $C^{16}H^{14}$ sont donc des radicaux qui remplacent deux équivalents d'hydrogène ; on n'a pu jusqu'alors saisir leurs relations chimiques.

3° *Bases nitrilées.* — On en connaît de deux séries déterminées, correspondantes aux précédentes ; l'une a pour radical C^nH^{2n-1} et contient :

$$\text{La triméthylamine. . . . .} \quad C^6H^9Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array} \right.$$

$$\text{La méthyldiéthylamine. . .} \quad C^{10}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right.$$

$$\text{La méthyléthylamylamine. .} \quad C^{16}H^{19}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right.$$

$$\text{La tricétylamine. . . . .} \quad C^{96}H^{99}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{array} \right.$$

L'autre série a pour radicaux C^nH^{2n-7} et C^nH^{2n-1}, et on connaît entre autres :

$$\text{La méthyléthylaniline. . .} \quad C^{18}H^{13}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{array} \right.$$

$$\text{La diéthyltoluidine. . . .} \quad C^{22}H^{17}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{14}H^7 \end{array} \right.$$

Ces alcalis se produisent : 1° par l'action des éthers iodhydriques sur les alcalis imidés :

$$\underset{\text{Diéthylam.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.} + C^4H^5I = \underset{\text{Triéthylam.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right.} + IH$$

2° Par la distillation des bases ammoniées :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.\mathrm{O,\ HO} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + C^4H^4 + 2HO$$

Hydrate de tétréthylam. Triéthylam.

3° Ou de leurs iodures :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right.\mathrm{I} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + C^4H^5I$$

Iodure de tétréthylam. Triéthylam.

Ces corps se forment encore dans d'autres circonstances, dans la saumure des harengs, la vulvaire, etc.

Ils se comportent avec les acides exactement comme l'ammoniaque et les alcalis des classes précédentes. Leurs propriétés sont en général fort peu connues, et cela tient aux raisons que nous avons données au sujet des bases imidées. L'action des éthers, des chlorures d'acides, des acides anhydres, du chlorure de cyanogène, donnerait probablement des résultats intéressants, car on ferait peut-être entrer dans la molécule un équivalent de radical acide, et on aurait un corps dérivé de l'ammonium, dans lequel tout l'hydrogène ayant disparu serait remplacé par trois radicaux basiques et un radical acide.

C'est du moins ce qui semble résulter des essais que j'ai tentés avec les chlorures d'acétyle et de benzoïle ; ces corps s'échauffent quand on les mélange à la diéthylaniline, et la liqueur se prend en cristaux. L'action est plus vive avec la triéthylamine, car elle produit d'abondantes fumées, au contact de ces chlorures, et chaque goutte qui tombe dans cet alcali produit un sifflement accompagné d'un développement de chaleur considérable ; les liquides disparaissent et se changent en un corps solide et blanc.

On ne sait pas davantage ce que produit l'acide nitreux en réagissant sur ces corps ; c'est pourquoi j'ai étudié l'action de ce réatif sur la triéthylamine et la diéthylaniline. J'ai fait usage du nitrite de potasse et d'une solution de ces alcalis dans l'acide chlorhydrique en excès. Dans l'un et

l'autre cas il se dégage de l'azote en abondance ; mais ce gaz a l'odeur de la pomme de reinette et contient de l'éther nitreux qui peut être condensé à l'état de pureté dans un mélange réfrigérant. Tout se passe comme avec l'éthylaniline et la diéthylamine, car avec la diéthylaniline on obtient un liquide huileux qui surnage et qui présente tous les caractères de l'alcool phénique. Nous avons vu que cette réaction s'accomplissait sur l'éthylaniline en communiquant à la liqueur une teinte rouge superbe ; quand on opère avec la diéthylaniline, cette nuance est remplacée par une couleur noire aussi foncée que celle de l'encre. Il suffit d'une très-faible quantité de diéthylaniline pour communiquer cette teinte à de l'éthylaniline, et l'acide azoteux est un réactif commode pour déceler la diéthylaniline dans un mélange contenant de l'aniline et les alcaloïdes éthylés qui en dérivent. L'alcool phénique est encore plus difficile à obtenir avec cette base qu'avec les autres, parce que l'oxydation est très-rapide et fournit presque instantanément des produits bruns et résineux.

Ce qui les caractérise spécialement, c'est la propriété qu'ils ont de donner, quand on les traite par les iodures des alcools, l'iodure d'une base ammoniée :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. + C^4H^5I = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right., I$$

Triéthylam. Iodure de tétréthylam.

Par conséquent, lorsqu'un alcali organique volatil traité par l'iodure d'éthyle, au lieu de donner une base semblable à l'ammoniaque AzH^3, fournit un alcali correspondant à AzH^4,O, c'est qu'il appartient à la classe des nitriles.

C'est pour cette raison qu'on a classé parmi eux la pyridine, la picoline, la lutidine, la collidine et la parvoline.

En résumé, une base sera amidée si l'on peut faire trois substitutions des radicaux C^2H^3,C^4H^5, etc., à de l'hydrogène, pour arriver à une base ammoniée. Elle sera imidée, s'il y a deux substitutions possibles; et quand une seule sera praticable, c'est que la base est nitrilée.

L'aniline et la picoline vont nous fournir une preuve de l'importance de ces caractères. Ces deux bases sont isomères. Mais dans l'aniline on peut remplacer trois fois de l'hydrogène par de l'éthyle, tandis que la picoline

ne permet d'opérer qu'une seule de ces substitutions ; la première est donc amidée, et la seconde nitrilée.

La première s'écrira :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{array} \right.$$

tandis que la seconde se représentera par :

$$Az \left\{ C^{12}H^{7} \right.$$

le radical $C^{12}H^{7}$ remplaçant trois équivalents d'hydrogène : il est dédoublable probablement, mais on ignore de quelle façon ce dédoublement doit être opéré.

C'est encore l'action de l'iodure d'éthyle qui a fait ranger la nicotine parmi les alcalis nitrilés.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES BASES VOLATILES.

Les alcaloïdes volatils contiennent tous du carbone, de l'hydrogène et de l'azote; il est rare qu'ils renferment de l'oxygène, et lorsque ce corps se rencontre dans leurs éléments, il s'est introduit dans leur molécule à la faveur de la substitution d'un groupe oxygéné à l'hydrogène. La nitraniline, par exemple, qui a pour formule $C^{12}H^{6}O^{4}Az^{2}$, doit les quatre équivalents d'oxygène à une molécule d'acide hypoazotique (AzO^{4}) qui s'est substituée en place de l'hydrogène de l'aniline; c'est pourquoi l'on écrit d'ordinaire sa formule :

$$C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az,$$

celle de l'aniline se représentant par :

$$C^{12}H^{7}Az.$$

La majeure partie de ces corps est liquide : il en est de solides, et on en rencontre qui affectent l'état gazeux à la température ordinaire.

Ils possèdent généralement une odeur assez forte et caractéristique. Elle est rarement agréable, le plus souvent elle est très-gênante ; la vapeur de nicotine est extrêmement irritante; la méthylamine possède l'odeur désa-

gréable de la marée, et l'éthylamine affecte l'organe de l'odorat d'une façon encore plus incommode que l'ammoniaque.

Leur saveur est âcre et brûlante ; leur causticité quelquefois comparable à celle de la potasse elle-même ; une goutte d'une dissolution concentrée d'éthylamine détermine de vives douleurs, que suit une grande inflammation ; la méthylamine produit les mêmes accidents.

Leur action sur l'économie animale est en général délétère ; cette propriété, saillante dans les alcalis artificiels, est exaltée dans les bases naturelles.

L'éthylamine agit comme l'ammoniaque et produit des symptômes d'empoisonnement accompagnés de la lésion des tissus ; l'aniline est un toxique assez actif, puisque $0^{g},5$ de ce corps, administrés à un lapin, ont produit des spasmes violents et une paralysie générale. La conine empoisonne à petites doses, et l'on sait qu'une goutte de nicotine, qui ne pèse pas 5 milligrammes, peut tuer un chien en moins de trois minutes ; la vapeur de ce corps est si irritante, que la respiration devient pénible quand on en a répandu une goutte dans un appartement bien clos. Leur action se porte souvent sur l'organe de la vision et produit des dilatations et des contractions remarquables ; ainsi l'aniline contracte énergiquement la pupille.

La chaleur les volatilise, mais il en résulte fréquemment une légère altération qui est manifestée par la coloration du liquide, et un résidu charbonneux qui reste au fond du vase où on distille ; on peut éviter cette altération, soit en opérant la distillation dans un courant d'hydrogène, soit en mêlant au liquide un peu d'eau dont la vapeur entraîne celle de l'alcaloïde.

Quand on approche de leurs vapeurs un corps enflammé, elles prennent feu, et brûlent le plus souvent avec une flamme fuligineuse possédant la teinte jaune livide, qui est caractéristique des substances combustibles azotées.

Quand la combustion est complète, il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote ; quand la combustion est incomplète, on y rencontre quelquefois une petite quantité de cyanogène ou d'acide cyanhydrique.

Lorsqu'on fait passer leur vapeur dans un tube chauffé au rouge, les produits varient. Avec la méthylamine, on a du cyanhydrate d'ammonia-

que et un mélange gazeux composé d'acide cyanhydrique, d'hydrure de méthyle et d'hydrogène,

$$3(C^2H^5Az) = C^2AzH,AzH^3 + C^2AzH + C^2H^4 + H^6.$$

L'éthylamine fournit beaucoup d'acide cyanhydrique, d'hydrogène, ainsi que de l'ammoniaque et un peu de gaz carburés.

Ces corps ne se solidifient pas par un abaissement de température, même considérable. L'aniline, la nicotine sont restées liquides à — 20°, et un mélange d'acide carbonique et d'éther n'a pas solidifié la méthylamine.

Ils sont incolores, mais la lumière leur donne rapidement une teinte ambrée; cette couleur se fonce au contact de l'air, qui, agissant par son oxygène, les rend visqueux ou même les résinifie.

La lumière polarisée dont l'action sur les bases artificielles est peu connue, éprouve une forte déviation dans son plan quand elle traverse les alcalis naturels.

L'eau les dissout assez mal; l'aniline, la toluidine, la cumidine, la xylidine et leurs dérivés basiques sont à peu près insolubles dans ce liquide, mais à mesure qu'ils se rapprochent de l'ammoniaque par la simplicité de leur constitution, leur solubilité s'accroît; ainsi l'éthylamine est très-soluble dans l'eau, et la méthylamine, qui est la base la plus voisine de l'ammoniaque par le petit nombre de ses éléments, est le plus soluble de tous les gaz; car l'eau en dissout, à 12°,5, onze cent cinquante fois son volume, et, à 25°, neuf cent cinquante-neuf fois son volume. Il en est cependant dont la formule est assez complexe, qui sont solubles dans ce liquide: la nicotine, entre autres; quelques-uns présentent cette propriété singulière très-rare dans les corps de chimie minérale, d'être plus solubles dans l'eau à froid qu'à chaud; la conine est de ceux-ci.

L'alcool les dissout mieux que l'eau, mais l'éther est encore leur meilleur dissolvant, et il possède l'avantage de les enlever à l'eau; de sorte qu'on tire quelquefois parti de cette propriété pour les séparer des quelques substances avec lesquelles ils se trouvent en solution aqueuse.

Il en est d'hygrométriques, la méthylamine, la nicotine; celle-ci peut fixer 17,7 p. 100 d'eau dans une atmosphère saturée d'humidité, et les restituer quand l'air est desséché avec la potasse caustique.

Ceux qui sont très-solubles dans l'eau s'y dissolvent en produisant une élévation notable de température, mais il n'en résulte pas une vraie combinaison ; car si l'on fait bouillir ces solutions, tout le gaz s'échappe comme lorsqu'on porte à l'ébullition de l'ammoniaque dissoute.

Les alcaloïdes possèdent la curieuse propriété de dissoudre certains métalloïdes ; la nicotine dissout le soufre ; l'aniline, le soufre et le phosphore.

Le chlore agit avec violence sur les alcalis organiques et dans beaucoup de cas on est obligé d'employer des solutions très-diluées pour éviter l'altération des produits.

C'est ce qui arrive avec l'éthylamine, qui doit non-seulement être étendue d'eau quand on veut y diriger un courant de chlore, mais dont la solution doit encore être entourée de glace.

Dans ces conditions, il se forme de l'éthylamine bichlorée :

$$\underset{\text{Éthylam.}}{3C^4H^7Az} + 4Cl = (2C^4H^7Az,HCl) + \underset{\text{Éthylam bichlor.}}{Az\left\{\begin{matrix} C^4H^3Cl^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right.}$$

La réaction se déclare aussitôt, et le produit tombe au fond du liquide à l'état de gouttes huileuses qu'on est obligé de soustraire rapidement à l'action du chlore qui exercerait sur lui une altération plus profonde.

Il y a donc eu substitution directe de deux équivalents de chlore à deux équivalents d'hydrogène.

L'aniline est attaquée avez non moins de violence, et comme son insolubilité dans l'eau ne permet pas de modérer l'action, il se forme des produits encore plus éloignés de l'alcali primitif. On obtient en effet la trichloraniline, et encore n'est-ce qu'en petites proportions, car la majeure partie du produit obtenu est un acide, l'acide chlorophénisique dans lequel le type aniline a cessé d'exister.

L'action du chlore est donc brusque et fournit des dérivés assez éloignés de l'alcali primitif ; quand on veut obtenir des produits de substitution peu chlorés, il faut recourir à des procédés indirects, à la métamorphose d'autres composés chlorés; c'est ainsi que l'on prépare l'aniline monochlorée et bichlorée par le dédoublement de l'isachine monochlorée et bichlorée au moyen des alcalis caustiques.

En résumé, l'aniline donne naissance à trois alcalis chlorés :

La chloraniline . . . $C^{12}H^{6}ClAz = Az \begin{cases} C^{12}H^{4}Cl \\ H \\ H \end{cases}$

La bichloraniline. . . $C^{12}H^{5}Cl^{2}Az = Az \begin{cases} C^{12}H^{3}Cl^{2} \\ H \\ H \end{cases}$

La trichloraniline. . . $C^{12}H^{4}Cl^{3}Az = Az \begin{cases} C^{12}H^{2}Cl^{3} \\ H \\ H \end{cases}$

On retrouve dans ces dérivés chlorés les propriétés de l'alcali primitif, mais le type se modifie en passant d'un terme à l'autre, et leur étude fournit un exemple saillant de la dérivation de propriétés qu'on observe chez les substances organiques où certains éléments se sont substitués à d'autres. L'aniline, alcali très-énergique, s'unit à tous les acides avec facilité, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines, et précipite les sels de zinc et d'alumine ; la chloraniline est encore basique, mais l'ammoniaque la déplace, elle ne précipite plus les sels de zinc et d'alumine et ses sels conservent toujours une réaction acide. Cette décroissance dans les propriétés basiques se montre encore quand on passe de la chloraniline à la bichloraniline, qui ne fournit plus de sels stables, et quand on arrive à la trichloraniline, il n'y a plus possibilité d'obtenir de composés salins.

Le brome fournit des résultats identiques en général, et donne avec l'aniline en particulier trois composés correspondants aux précédents :

La bromaniline. $C^{12}H^{6}BrAz = Az \begin{cases} C^{12}H^{4}Br \\ H \\ H \end{cases}$

La bibromaniline. $C^{12}H^{5}Br^{2}Az = Az \begin{cases} C^{12}H^{3}Br^{2} \\ H \\ H \end{cases}$

La tribromaniline. $C^{12}H^{4}Br^{3}Az = Az \begin{cases} C^{12}H^{2}Br^{3} \\ H \\ H \end{cases}$

Ils se forment aussi d'une façon semblable, c'est-à-dire en attaquant l'alcali directement par du brome, ou au moyen des isatines bromées.

L'action directe du brome est moins énergique, car il ne donne avec l'aniline que de la tribromaniline et ne fournit pas d'acide bromophénisique.

Le chlore et le brome peuvent agir réciproquement sur des composés bromés et chlorés, et on obtient alors des bases bromochlorées :

La bibromochloraniline . . . . $C^{12}H^4ClBr^2Az$,

qui peut s'écrire. . . . . $Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^2ClBr^2 \\ H \\ H \end{array} \right.$

L'iode se comporte encore de la même façon, mais il agit avec beaucoup moins de violence. Avec l'aniline, il ne donne que l'iodaniline et on n'a pu encore obtenir la biiodaniline et la triiodaline; mais le chlore et le brome peuvent réagir sur les bases iodées et en vertu de leur plus grande énergie chasser l'iode à l'état de chlorure ou de bromure et donner naissance au composé qu'ils auraient produit avec l'alcali primitif. C'est de cette façon que ces deux agents se comportent avec l'iodaniline, car ils la changent en trichloraniline ou en tribromaniline.

Mais l'iode n'agit pas toujours par substitution, souvent il ne fait que se fixer sur la base.

Pour réaliser son introduction dans les alcalis, on le dissout dans l'alcool ou dans l'iodure de potassium et on le fait agir sur la base; il en résulte un précipité rouge brun, quelquefois cristallisé, qui constitue une combinaison d'un équivalent d'alcali avec I^2 ou de deux équivalents avec $I^2, 3I^2$ ou $5I^2$, ou enfin de quatre équivalents d'alcali avec $3I^2$.

L'iodonicotine, par exemple, renferme deux équivalents de base avec $3I^2$.

Ces nouveaux composés sont basiques; l'iodonicotine forme des sels cristallisables; ils sont attaqués par les bases minérales qui régénèrent l'alcali primitif et produisent des iodures et des iodates.

L'action de l'acide hypoazotique et de l'acide azotique sur les bases n'a pas permis d'obtenir des bases nitrées; elles se préparent par le procédé de M. Zinin, comme les bases organiques ordinaires; ainsi on obtient de la nitraniline au moyen de la binitrobenzine et d'un agent réducteur comme on prépare l'aniline avec la nitrobenzine et ce même agent :

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^{12}H^5(AzO^4)} + 6HS = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + 4HO + 6S.$$

$$\underset{\text{Binitrobenzine.}}{C^{12}H^4(AzO^4)^2} + 6HS = \underset{\text{Nitraniline.}}{C^{12}H^6(AzO^4)Az} + 4HO + 6S.$$

Le cyanogène réagit sur les alcaloïdes, mais il ne jouit pas de la pro-

priété de se substituer à l'hydrogène, il ne fait que s'ajouter à leur molécule.

Ici encore se montre un nouvel exemple de cette décroissance dans les affinités, qui fait que dans la nature tout s'enchaîne et rien n'est brusque et saccadé ; le chlore a une telle affinité pour l'hydrogène que non-seulement il s'y substitue, mais encore il détruit le composé en y pénétrant ; le brome présente des phénomènes de remplacement très-développés ; la vapeur nitreuse se substitue avec facilité ; l'iode ne remplace plus l'hydrogène qu'avec une certaine peine, et souvent même il ne fait que s'ajouter à la molécule ; quant au cyanogène, il n'a pas la propriété de remplacer directement l'hydrogène, mais il possède à un haut degré celle de s'accoler à la molécule sur laquelle on le fait réagir.

Il donne en effet, par son contact avec l'aniline, un nouvel alcali, la cyaniline, dont la formule est $C^{12}H^{7}AzCy$, et dont la production est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur.

Mais ce qu'on n'obtient pas avec le cyanogène, on peut le réaliser indirectement, et l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline a fourni à MM. Cahours et Cloëz la cyananilide, qui se représente par :

$$C^{14}H^{6}Az^{2} = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ Cy \\ H, \end{array} \right.$$

dans laquelle ce n'est pas l'hydrogène du phényle qui a été remplacé par du cyanogène, mais l'hydrogène basique de la molécule ; cette réaction, applicable aux autres bases, est identique à celle que fournit l'ammoniaque elle-même.

Le chlorure de cyanogène fournit souvent, au contact des alcaloïdes, un grand nombre de dérivés, car M. Hofmann, en dirigeant du chlorure de cyanogène gazeux dans l'aniline sèche, a préparé la mélaniline, nouvel alcali formé par la soudure de deux équivalents d'aniline, dans l'un desquels un équivalent d'hydrogène a été remplacé par du cyanogène suivant l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{2(C^{12}H^{7}Az)} + C^{2}AzCl = \underset{\text{Melaniline.}}{C^{26}H^{13}Az^{3},HCl},$$

ce qui fait de cette base la réunion de l'aniline et de la cyananilide, car on a :

$$C^{26}H^{13}Az^{3} = C^{12}H^{7}Az + C^{12}H^{6}AzCy.$$

Mélaniline. Aniline. Cyananilide.

Mais là ne se borne pas l'action du cyanogène, car la mélaniline peut en absorber deux équivalents, et fournir la dicyanomélaniline, qui est formée de :

$$C^{12}H^{7}Az + C^{12}H^{6}AzCy + 2Cy.$$

Aniline. Cyananilide.

Les alcalis cyaniques peuvent échanger, comme les autres, de l'hydrogène contre du chlore, du brome, de l'iode et de l'acide hypoazotique.

Les bases organiques réagissent pour la plupart sur la teinture de tournesol rougie, et la ramènent au bleu; mais il y en a fort peu qui fassent passer à l'orangé la couleur jaune du curcuma. Un certain nombre n'a pas d'influence sur le tournesol rouge, mais verdit le sirop de dahlia; il en est enfin qui ne manifestent aucune action sur les réactifs colorés; assez souvent, elle est lente à se produire quand la dissolution de l'alcali n'est pas faite avec de l'eau, mais avec de l'alcool, et quelquefois même elle ne devient sensible qu'après l'évaporation du dissolvant.

Les acides les dissolvent aisément pour donner des sels; il en résulte une élévation notable de la température : aussi doit-on employer des acides dilués, ou du moins peu concentrés, et ne pas chauffer fortement.

Quand on les attaque par un acide énergique, qu'on porte le mélange à l'ébullition, il en résulte souvent des modifications profondes, et le dédoublement de la matière organique.

L'acide sulfurique pur et concentré colore la nicotine en rouge vineux, à la température ordinaire; chauffe-t-on, le liquide se trouble, prend une teinte lie de vin, noircit bientôt et dégage de l'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique les colore en violet, et par l'ébullition les change en des produits noirs.

Quant à l'acide nitrique concentré et fumant, il décompose la plupart de ces corps et dégage des vapeurs nitreuses; souvent il ne se forme qu'une matière colorée en brun, et restant liquide, mais dans d'autres cas

il se produit des composés définis ; ainsi l'aniline donne naissance à de l'acide picrique.

Une idée se présente naturellement à l'esprit : le chlore, le brome, l'iode, l'acide hypoazotique sont susceptibles de remplacer l'hydrogène dans les alcalis organiques ; mais remplace-t-il l'hydrogène basique ou l'hydrogène qui fait partie intégrante du radical alcoolique ?

Il semble vraisemblable d'admettre que c'est l'hydrogène basique qui est substitué ; car si le chlore ne faisait que remplacer l'hydrogène du radical alcoolique, il n'y aurait pas de raison pour que son introduction dans les molécules amenât par degrés la perte des propriétés basiques ; cependant l'expérience semble nous fournir la preuve du contraire, car si l'on fait agir les iodures d'alcools sur les bases chlorées, bromées, etc., on trouve que les deux équivalents d'hydrogène basique peuvent être échangés contre des radicaux basiques.

Ainsi la chloraniline fournit l'éthylchloraniline et la diéthylchloraniline ; ce qui tend à montrer que ces trois corps doivent être représentés par les formules :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{4}Cl \\ H \\ H \end{array} \right.$$

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{4}Cl \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{array} \right.$$

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{4}Cl \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{array} \right.$$

Quand l'acide a été convenablement employé, il en résulte des sels ; ceux-ci sont comparables à ceux que fournissent les oxydes métalliques, et présentent les plus grandes ressemblances avec les sels ammoniacaux.

Si l'alcali est énergique, ses sels sont neutres aux papiers ; s'il est faible, ils gardent toujours une réaction acide. Un même acide fournit plusieurs classes de sels, car on connaît des sous-sels tout aussi bien que des sels acides ; ils sont soumis aux lois générales de double échange et de décomposition par les acides et les bases, conformément aux *Lois de Berthollet*.

Ils se comportent, sous l'influence du courant électrique, comme les sels minéraux, c'est-à-dire que la base se rend au pôle négatif et l'acide au pôle positif. On met en évidence cette décomposition en plaçant dans un

tube en U une dissolution saline légèrement colorée par de la teinture de choux rouge. Quand le courant passe, la branche négative devient verte, et l'autre prend une teinte rouge vif.

Ces sels sont, en général, solubles dans l'eau quand l'acide s'y dissout lui-même ; leur saveur est celle de la base, mais elle est souvent plus développée, ce qui tient sans doute à la plus grande solubilité du composé salin. Ils sont communément solubles dans l'alcool.

Quant à leur ressemblance avec les sels ammoniacaux, elle est des plus remarquables. Ces alcalis absorbent le gaz chlorhydrique en produisant des fumées abondantes. Si l'alcaloïde est suffisamment volatil, on obtient ces fumées quand le flacon qui le contient est voisin de celui qui renferme l'acide, et s'il est gazeux comme la méthylamine, il se combine avec son volume d'acide chlorhydrique, pour donner naissance à un sel blanc solide qui s'attache à l'éprouvette. Dans beaucoup de cas, cette combinaison est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur et d'un bruissement très-sensible. L'identité se poursuit avec les oxacides, car la méthylamine fournit, avec la moitié de son volume d'acide carbonique, un corps solide qui n'est pas un sel proprement dit, mais une véritable amide.

Les formules qui représentent la formation des sels ammoniacaux s'appliquent aussi bien à celle des bases organiques.

$$AzH^3 + HCl = AzH^4,Cl$$
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + HCl = \underset{\text{Chlorhydrate d'aniline.}}{C^{12}H^8Az,\ Cl}$$

Rien n'est plus comparable aussi que les équations par lesquelles on représente la préparation du sulfate d'ammoniaque et celle d'un sulfate à base organique ; car on a :

$$AzH^3 + SO^3HO = AzH^4O,\ SO^3$$
$$\underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az} + SO^3HO = \underset{\text{Sulfate d'aniline.}}{C^{12}H^8AzO,\ SO^3}$$

Les faits se passent donc, quand on met l'aniline au contact des acides, comme s'il se produisait un corps $C^{12}H^8Az$, comparable à l'ammonium AzH^4, et ce que nous venons d'appliquer à l'aniline est vrai pour tous les alcaloïdes.

Ces sels partagent, avec les sels d'ammoniaque, la propriété d'être dé-

composés par les alcalis fixes, alcalins ou alcalino-terreux, et de même que la préparation de l'ammoniaque se fait par l'attaque d'un de ses sels par la potasse ou la chaux, on se sert de ce moyen pour recueillir les bases organiques à l'état de liberté.

Leur énergie basique est variable; il y en a qui précipitent l'oxyde de fer, l'alumine, la magnésie même : le plus grand nombre contre-balance seulement l'affinité des oxydes métalliques vis-à-vis des acides. Beaucoup, tels que l'éthylamine, déplacent l'ammoniaque, surtout par l'action de la chaleur, ce qui est dû à la volatilité de l'ammoniaque : ainsi, lorsqu'on ajoute un grand excès d'éthylamine à du sel ammoniac et qu'on évapore à sec, il ne reste que du chlorhydrate d'éthylamine; de même quand on sature à moitié par l'acide sulfurique un mélange d'un excès d'éthylamine avec de l'ammoniaque, le résidu renferme du sulfate d'éthylamine mêlé à de très-faibles proportions d'ammoniaque.

L'aniline est précipitée de ses sels par les alcalis et les terres alcalines; elle ne met pas en liberté les oxydes de mercure et d'argent, mais précipite ceux de zinc, de fer et d'alumine.

La méthylamine a des réactions si voisines de l'ammoniaque que M. Wurtz a douté fort longtemps de la netteté des résultats qu'il obtenait, tant les produits qu'il recueillait ressemblaient à l'ammoniaque.

La méthylamine est gazeuse, fortement alcaline, bleuit énergiquement le papier de tournesol rouge, verdit le sirop de violette, etc., fume abondamment quand il y a dans son voisinage une liqueur acide, et si l'on fait tomber sa solution dans un acide concentré, il se produit un bruissement accompagné d'une chaleur très-forte qui annonce l'énergie de la combinaison. Les sels de magnésie, de fer, de manganèse, de chrome, d'urane, d'étain et de bismuth sont précipités par elle. Le précipité qu'elle forme d'abord dans les sels de zinc est redissous par un excès de ce réactif. Avec les sels de cuivre, elle donne un précipité blanc bleuâtre qui se redissout en fournissant une liqueur d'un bleu foncé. Le nitrate de plomb est complétement précipité, ainsi que les sels de protoxyde de mercure et les sels d'argent. Avec le chlorure d'or on obtient un dépôt jaunâtre, et le bichlorure de platine fournit des cristaux de chloraplatinate; l'essence de moutarde la dissout avec rapidité.

Toutes ces réactions sont celles de l'ammoniaque ; en voici cependant quelques-unes qui sont particulières à la méthylamine.

Les sels de cadmium sont précipités en blanc, mais le dépôt ne se redissout pas ; il en est de même des sels de nickel et de cobalt : le précipité fourni par les sels de bioxyde de mercure est blanc et floconneux ; l'acétate de plomb est à peine troublé. Elle dissout l'oxyde d'argent ; cette solution évaporée laisse déposer un corps noir renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, qui correspond probablement à l'argent fulminant, mais cette substance ne fait explosion ni par le choc ni par la chaleur.

Ses sels sont, comme la plupart de ceux des alcaloïdes, solubles dans l'alcool.

L'éthylamine a beaucoup de réactions identiques, mais cependant ses analogies avec l'ammoniaque sont déjà moins saillantes. Ainsi elle n'est plus gazeuse, elle forme bien un précipité blanc bleu dans les sels de cuivre, mais il ne se redissout qu'avec peine ; le chloroplatinate ne se produit qu'à la longue ; elle précipite l'alumine, mais un excès la redissout comme le fait la potasse.

A mesure que les alcaloïdes s'éloignent de l'ammoniaque par la quantité ou le nombre de leurs éléments, la similitude de leurs propriétés devient moins manifeste et leurs analogies moins étroites ; mais le type ammoniacal se reconnaît toujours aisément, car ils donnent des sels qui ont toujours la même constitution et ils fournissent généralement des chlorures doubles avec le chlorure de mercure et le bichlorure de platine. L'analogie se poursuit dans leurs sels eux-mêmes, car ils se conduisent tout à fait comme les sels ammoniacaux.

En voici les preuves :

Non-seulement ils donnent des chloroplatinates comme l'ammoniaque, mais encore ces chlorures se ressemblent beaucoup par leur couleur, leur lenteur à se former et leur constitution ; de même que le chloroplatinate d'ammoniaque sert à doser cet alcali, c'est aux chloroplatinates des alcalis organiques qu'on s'adresse pour déterminer leur formule et leur capacité de saturation.

Ils réagissent d'une façon tout à fait semblable :

1° Sur les iodures, bromures d'alcools :

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^4H^5I = HI + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

Ammoniaque. Éthylamine.

$$Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^4H^5I = HI + Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Éthylamine. Diéthylamine.

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^4H^5I = HI + Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Aniline. Éthylanilide.

2° Sur les chlorures d'acides :

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^{14}H^5O^2,Cl = Az\left\{\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + HCl$$

Chlorure de benzoïle. Benzomide.

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + C^{14}H^5O^2,Cl = Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right. + HCl$$

Aniline. Benzanilide.

3° Sur les éthers :

$$Az^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. + 2(C^2O^3,\ C^4H^5O) = 2(C^2O^2,\ AzH^2) + 2C^4H^6O^2$$

Ammoniaque. Éther oxalique. Oxamide. Alcool.

$$Az\left\{\begin{matrix} (C^4H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. + 2(C^2O^3,C^4H^5O) = 2(C^2O^2,AzHC^4H^5) + 2C^4H^6O^2$$

Éthylamine. Éther oxalique. Méthyloxamide. Alcool.

4° Avec l'acide nitreux :

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. + AzO^3 = 2Az + 3HO$$

Ammoniaque.

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. + AzO^3 = 2Az + C^{12}H^6O^2 + HO$$

Aniline. Alcool phénique.

5° Ils donnent aussi naissance à des espèces d'hydramides par leur action sur les aldéhydes analogues à l'essence d'amandes amères :

$$3\,(C^{14}H^6O^2) + Az^2 \left\{ \begin{array}{l} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. = 3HO + Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^{14}H^6O^2)^3 \\ H^3 \end{array} \right.$$

Hydrure de benzoïle — Ammoniaque. — Hydrobenzamide.

$$C^{14}H^6O^2 + Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{array} \right. = 2HO + Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5 \\ H \end{array} \right.$$

Hydrure de benzoïle. — Aniline. — Benzoïlanilide.

ALCALAMIDES.

Nous venons de voir que les alcaloïdes donnaient naissance à des corps semblables aux amides. Ces composés constituent une famille importante, qui se divise en un certain nombre de genres contenant beaucoup d'espèces.

Gerhardt, qui en a découvert une grande partie, a proposé de leur donner le nom d'*alcalamides*, qui a l'avantage de rappeler leur origine et leur rôle chimique ; nous admettrons ce mot dans le résumé rapide que nous allons faire de ces composés.

Il peut y en avoir autant de genres que d'alcalis ; les principaux sont les méthylamides, les éthylamides et les phénylamides ou anilides.

Chacun d'eux se divise en alcalamides secondaires, correspondantes aux amides et en alcalamides tertiaires correspondantes aux imides.

ALCALAMIDES SECONDAIRES. — Elles représentent de l'ammoniaque, dont deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical d'alcool et un radical d'acide, et elles correspondent aux sels neutres d'alcalis organiques ; elles se subdivisent en :

Alcalamides proprement dites,

Dialcalamides,

Trialcalamides.

1° *Alcalamides proprement dites.*

Dans ces corps, un équivalent d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque est remplacé par un radical d'acide monobasique et un second par un radical d'alcool; ils sont analogues aux amides des acides monobasiques, en ce sens qu'ils dérivent des sels neutres de ces acides par la soustraction de deux équivalents d'eau.

On a en effet :

$$\underset{\text{Acétanilide.}}{C^4H^3O^2,\ C^{12}H^6Az} = \underset{\text{Acétate d'aniline.}}{C^{12}H^7AzHO,\ C^4H^3O^3} - 2HO$$

comme :

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^4H^3O^2,\ AzH^2} = \underset{\text{Acétate d'ammoniaque.}}{AzH^3HO,\ C^4H^3O^3} - 2HO$$

Si l'on envisage leur constitution par rapport à leur dérivation de l'ammoniaque, on la trouve semblable à celle des alcalis imidés et des amides secondaires :

$$\text{Acétanilide} \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$\text{Méthylaniline} \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$\text{Benzoïlsalicylamide} \ldots = Az \left\{ \begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^4 \\ H \end{matrix} \right.$$

Ces alcalamides se produisent en général par l'action des chlorures d'acides ou des acides anhydres sur les alcalis primaires :

$$C^4H^3O^2,Cl + \underset{\text{Aniline.}}{Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.} = \underset{\text{Acétanilide.}}{Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix} \right.} + HCl$$

On en a préparé un assez grand nombre; les principales sont :

$$\text{L'éthylformiamide} \ldots = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2HO^2 \\ H \end{matrix} \right.$$

$$\text{L'éthylacétamide} \ldots = Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix} \right.$$

La formianilide. . . . . $= Az \begin{cases} C^2HO^2 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{cases}$

L'acétanilide. . . . . . . $= Az \begin{cases} C^4H^3O^2 \\ C^{12}H^5 \\ H \end{cases}$

La phénylbenzamide. . . $= Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H. \end{cases}$

Elles sont en général cristallisables, solubles dans l'eau, ne s'unissent pas aux acides; au contact des acides et des bases fortes, elles régénèrent l'acide et l'alcali en fixant de l'eau.

$$\underset{\text{Acétanilide.}}{Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{cases}} + 2HO = \underset{\text{Aniline.}}{Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{cases}} + C^4H^3O^3, HO$$

On a rattaché à ces composés une classe très-intéressante de corps découverts par MM. Cahours et Cloëz, qui prennent naissance par l'action des alcalis primaires sur le chlorure de cyanogène.

Leur composition est celle des précédents; seulement le radical d'acide est remplacé par le cyanogène. Les principaux sont :

La méthylcyanamide. . . . $Az \begin{cases} C^2H^3 \\ Cy \\ H \end{cases}$

L'éthylcyanamide. . . . . $Az \begin{cases} C^4H^5 \\ Cy \\ H \end{cases}$

La phénylcyanamide. . . . $Az \begin{cases} C^{12}H^5 \\ Cy \\ H \end{cases}$

La toluylcyanamide. . . . $Az \begin{cases} C^{14}H^7 \\ Cy \\ H \end{cases}$

2° *Dialcalamides.*

Dans celles-ci, deux équivalents d'hydrogène de deux molécules d'ammoniaque sont remplacés par deux radicaux d'alcools et deux autres par un radical biatomique d'un acide bibasique.

Elles sont analogues aux premières amides découvertes, oxamide, etc.,

correspondent aux sels neutres formés par les acides bibasiques et les alcalis organiques et en dérivent par soustraction de quatre équivalents d'eau.

$$2(C^2O^2, C^{12}H^6Az) = 2(C^2O^3, C^{12}H^7AzHO) - 4HO$$

Oxanilide. Oxalate d'ammon.

$$2(C^2O^2, AzH^2) = 2(C^2O^3, AzH^3HO) - 4HO$$

Oxamide. Oxalate d'ammon.

On les obtient : 1° par l'action de la chaleur sur les sels neutres des acides organiques bibasiques et des alcalis organiques :

$$2(C^2O^3, C^4H^7AzHO) = 2(C^2O^2, C^4H^6Az) + 4HO$$

Oxalate d'éthylamine. Diéthyloxamide.

$$2(C^2O^2, C^4H^6Az) = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^2 \\ (C^4O^4)'' \\ H^2 \end{array} \right.$$

2° Par l'action des alcalis organiques sur les éthers composés des acides bibasiques :

$$2(C^4H^7Az) + 2(C^2O^3, C^4H^5O) = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^4H^5)^2 \\ (C^4O^4)'' \\ H^2 \end{array} \right. + 2C^4H^6O^2$$

Éthylam. Éther oxalique. Diéthyloxamide. Alcool.

3° Par l'action des alcalis organiques sur les chlorures d'acides :

$$2(COCl) + Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^{12}H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. = 2HCl + Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^{12}H^5)^2 \\ (C^2O^2)'' \\ H^2 \end{array} \right.$$

Chlorure de carbonyle. Aniline. Carbanilide.

Ces alcalamides traitées par la potasse régénèrent l'alcali organique et l'acide bibasique; on peut placer parmi elles les urées composées qui ont aussi la propriété de régénérer, sous l'influence de la potasse caustique, l'acide et l'alcali dont la réunion les a constituées.

Ces urées sont de deux sortes : ou elles renferment un équivalent du radical d'alcool, ou il s'en trouve deux :

L'éthylurée. . . . . $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ C^4H^5 \\ H^3 \end{array} \right.$

Et la diéthylurée. . . $Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ H^2 \end{array} \right.$

La découverte de la plupart de ces corps est due à MM. Chancel et Wurtz. Ils se préparent :

1° Par la combinaison de l'acide cyanique avec un alcali primaire organique :

$$C^2AzO,\ HO + Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ C^4H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right.$$

Ac. cyanique. Éthylamine. Éthylurée.

Par l'action des éthers cyaniques sur l'ammoniaque :

$$C^2AzO,\ C^4H^5O + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right. = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ C^4H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right.$$

Cyanate d'Éthyle. Éthylurée.

2° Par l'action de l'eau sur les éthers cyaniques :

$$2(C^2AzO,\ C^4H^5O) + 2HO = 2CO^2 + Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

Cyanate d'éthyle. Diéthylurée.

Avec la potasse elles régénèrent l'acide carbonique et l'alcaloïde, car on a :

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ C^4H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right. + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Éthylurée. Éthylamine. Ammoniaque.

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right. + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + Az \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

Diéthylurée. 2 éq. d'éthylamine.

3° *Trialcalamides.*

3° Les trialcalamides sont encore les analogues des précédentes; elles correspondent aux sels neutres des acides tribasiques et des alcalis organiques dont elles dérivent par la soustraction de six équivalents d'eau.

On n'en connaît qu'une seule, la phénylcitramide.

Alcalamides tertiaires. — Elles représentent de l'ammoniaque dont la totalité de l'hydrogène est remplacée par des radicaux d'alcool et d'acide; elles correspondent comme les imides aux sels acides.

Elles se subdivisent en :

Alcalamides proprement dites,

Et dialcalamides.

On ne connaît pas de trialcalamides.

Alcalamides proprement dites.

Dans ces corps les trois équivalents d'hydrogène d'une molécule d'ammoniaque sont remplacés par des radicaux d'alcool et d'acide.

1° Par un radical d'alcool et deux radicaux d'acide monobasique.

Ces corps envisagés au point de vue de leur dérivation de l'ammoniaque, sont tout à fait comparables aux alcalis nitrilés et aux amides tertiaires, car on a :

$$\text{Éthyldiacétamide} \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Méthyldiéthylamine} \ldots\ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right.$$

$$\text{Azoture de sulfophényle et d'acétyle} \ldots = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{array} \right.$$

Ils correspondent aux sels acides formés par les alcalis primaires et les acides monobasiques,

$$\underset{\text{Éthyldiacétamide.}}{C^{12}H^{11}AzO^4} = \underset{\text{Biacétate d'éthylam.}}{C^4H^7AzHOHO, 2(C^4H^3O^3)} - 4HO$$

Ces alcalamides se forment : 1° par l'action des chlorures d'acides sur les alcalamides secondaires :

$$\underset{\text{Éthylacétamide.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.} + C^4H^3O^2,Cl = \underset{\text{Éthyldiacétamide.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{array} \right.} + HCl$$

2° Par la réaction des acides anhydres sur les éthers organiques :

$$\underset{\text{Ac. acét. anh.}}{2(C^4H^3O^3)} + C^2AzO,\ C^4H^5O = \underset{\text{Éthyl. diacétamide.}}{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{array} \right.} + 2CO^2$$

Ces corps sont tout à fait neutres.

2° Si les trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical d'alcool et un radical d'acide biatomique, on a des corps tout à fait comparables aux imides par leur génération :

$$AzH^3HOHO,\ C^8H^4O^6 - 4HO = Az \left\{ \begin{matrix} (C^8H^4O^4)'' \\ H \end{matrix} \right.$$

Bisuccinate d'amm. — Succinimide.

$$C^{12}H^7AzHOHO,\ C^8H^4O^6 - 4HO = Az \left\{ \begin{matrix} (C^8H^4O^4)'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right.$$

Bisuccinate d'aniline. — Phénylsuccinimide.

On n'a encore étudié dans cette classe que les phénylamides. Pour les préparer, on fait réagir les acides bibasiques anhydres ou hydratés sur l'aniline :

$$C^{20}H^{14}O^6 + Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = 2HO + Az \left\{ \begin{matrix} (C^{20}H^{14}O^4)'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right.$$

Acide camphorique anhydre. — Aniline. — Camphoranile.

$$C^{20}H^{16}O^8 + Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. = 4HO + Az \left\{ \begin{matrix} (C^{20}H^{14}O^4)'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right.$$

Ac. camphor. — Camphoranile.

Quand on les soumet à l'action de la potasse, elles régénèrent l'acide et l'alcali :

$$Az \left\{ \begin{matrix} (C^{20}H^{14}O^4)'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right. + 2KO,HO = Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right. + C^{20}H^{14}O^6,\ 2KO$$

Camphoranile. — Aniline. — Ac. camphorique.

3° On n'a pas encore obtenu d'alcalamides dans lequelles un seul équivalent d'hydrogène soit remplacé par un radical d'acide organique monoatomique proprement dit, et les deux autres par des radicaux alcooliques; mais on doit à MM. Cahours et Cloëz la découverte d'alcalamides dans lesquels le cyanogène, radical de l'acide cyanhydrique, prend la place du dernier équivalent d'hydrogène.

Elles se produisent par l'action du chlorure de cyanogène sur les alcalis secondaires.

Les principales sont :

La méthyléthylcyanamide. . . $Az \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ Cy \end{array} \right.$

La diéthylcyanamide . . . . $Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ Cy \end{array} \right.$

L'éthylphénylcyanamide. . . $Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \\ Cy \end{array} \right.$

Ces corps sont liquides et volatils sans décomposition. Ils forment des combinaisons très-peu stables avec les acides; sous l'influence des bases et des acides forts, ils régénèrent l'acide cyanique et l'alcali organique :

$$\underbrace{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ Cy \end{array} \right.}_{\text{Diéthylcyanamide.}} + 2HO = \underbrace{Az \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{array} \right.}_{\text{Diéthylamine.}} + \underbrace{CyO,HO}_{\text{Ac. cyanique.}}$$

2° *Dialcalamides.*

On en connaît à peine quelques-unes, découvertes par M. Pebal :

Phénylcitrimide. . . $C^{36}H^{16}Az^2O^8 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^{12}H^5)^2 \\ (C^{12}H^5O^8)''' \\ H \end{array} \right.$

où le radical triatomique $C^{12}H^5O^8$ remplace trois équivalents d'hydrogène.

Nous avons admis, dans le résumé des alcalamides, le mode de classement proposé par Gerhardt; mais nous avons fait ressortir les analogies que les alcalamides secondaires présentent avec les alcalis imidés et les amides secondaires, et celles qui existent au même degré entre les alcalamides tertiaires et les alcalis nitrilés et les amides tertiaires.

La manière de voir de Gerhardt a l'avantage de montrer que les amides et les alcalamides dérivent d'une manière identique, les premières des sels ammoniacaux, les secondes des sels d'alcalis organiques; mais elle sacrifie au mode de génération la constitution de ces corps, et ne met pas en lumière ce fait que les alcalamides représentent de l'ammoniaque au même titre que les alcaloïdes et les amides : elle fait des alcalis autant d'êtres types qui produisent les alcalamides et non des dérivés de l'ammoniaque, où l'hydrogène est plus ou moins remplacé par des groupes alcooliques.

D'après nous, au contraire, les alcalamides sont des composés mixtes (comme le mot *alcalamide* l'indique) qui tiennent, entre les alcaloïdes et les amides, la place que les éthers composés occupent entre les alcools et les acides hydratés, ou entre les éthers simples et les acides anhydres.

$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ Alcool.	$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ Éther acétique.	$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ Acide acétique hydraté.
$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$ Oxyde d'éthyle.	$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ Éther acétique.	$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ Ac. acétiq. anh.
$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.$ Phénylethylamine.	$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right.$ Acétanilide.	$Az\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right.$ Benzoïlacétamide.
$Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{matrix}\right.$ Méthyléthyphénylamine.	$Az\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right.$ Ethyldiacétamide.	$Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right.$ Azoture de sulfophényle et d'acétyle.

Cette façon d'envisager les alcalamides a un grand avantage, c'est de montrer les substitutions possibles et de diriger les recherches. Ainsi, sans parler de certaines classes d'amides et d'alcalamides qui restent à découvrir, elle permet de pressentir l'existence d'alcaloïdes dérivés de deux et de trois molécules d'ammoniaque tout à fait identiques par leur constitution avec les amides et les alcalamides secondaires et tertiaires dérivées de deux et trois molécules d'ammoniaque.

ALCALOÏDES	ALCALAMIDES	AMIDES
PRIMAIRES OU AMIDÉS.	PRIMAIRES.	PRIMAIRES
$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ethylamine.		$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right.$ Acétamide. $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$ Oxamide. $Az^3\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5O^8)'''\\(C^{12}H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right.$ Phénylcitramide.
SECONDAIRES OU IMIDÉS.	SECONDAIRES.	SECONDAIRES.
$Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$ Méthylétnylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right.$ Ethylacétamide. $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\(C^2H^3)^2\\H^2\end{matrix}\right.$ Diméthyloxamide. $Az^3\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5)^3\\(C^{12}H^5O^8)'''\\H^3\end{matrix}\right.$ Phénylcitramide.	$Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^4\\H\end{matrix}\right.$ Benzoïlsalicylamide. $Az\left\{\begin{matrix}C^8H^4O^4\\H\end{matrix}\right.$ Succinimide.
TERTIAIRES OU NITRILÉS.	TERTIAIRES.	TERTIAIRES.
$Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right.$ Phenylméthyl-ethylamine.	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right.$ Éthylacétyl-benzoïlamide. $Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\(C^8H^4O^4)''\end{matrix}\right.$ Phénylsuccinimide.	$Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5S^2O^4\\C^{14}H^5O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right.$ Sulfophényl, benzoyl-acétamide. $Az\left\{\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\C^{12}H^5S^2O^4\end{matrix}\right.$ Azoture de succinyle et de sulfophenyle. $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\(C^8H^4O^4)''\\(C^8H^4O^4)''\end{matrix}\right.$ Trisuccinamide.

ACIDES ALCALAMIDÉS.

Les alcalis, les alcalamides et les amides tertiaires donnent des composés identiques correspondants à l'oxyde d'ammonium ; ce qui vient à l'appui du classement que nous venons d'indiquer.

Les dérivés des alcalamides comparables aux bases ammoniées et aux acides amidés, ont reçu le nom d'acides alcalamidés ; les formules suivantes montrent les rapports que ces trois séries de composés présentent entre eux et avec l'oxyde d'ammonium :

Oxyde d'ammonium. . . . . $\left.\begin{matrix}AzHHHHH \\ H\end{matrix}\right\} O^2$

Oxyde de tétraméthyléthylamylphényl-ammonium. . . . . $\left.\begin{matrix}Az(C^2H^3)(C^4H^5)(C^{10}H^{11})(C^{12}H^5) \\ H\end{matrix}\right\} O^2$

Acide oxamique . . . . $\left.\begin{matrix}AzH^2(C^4O^4)'' \\ H\end{matrix}\right\} O^2$

Acide méthyloxamique. . . . . . $\left.\begin{matrix}AzH(C^2H^3)(C^4O^4)'' \\ H\end{matrix}\right\} O^2$

Les acides alcalamidés se préparent comme les acides amidés.

1° Par l'action de la chaleur sur les sels acides des alcaloïdes :

$$\underbrace{C^4H^7AzOHOHO,2(C^2O^3)}_{\text{Bioxalate d'éthylamine.}} - 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}AzH(C^4O^4)''(C^4H^5) \\ H\end{matrix}\right| O^2}_{\text{Acide éthyloxamique.}}$$

2° Par l'action des alcaloïdes sur les acides bibasiques anhydres ou hydratés :

$$\underbrace{2(C^2O^3,HO)}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5)^2 \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right.}_{\text{Aniline.}} - 2HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}AzH(C^{12}H^5)(C^4O^4)'' \\ Az(C^{12}H^5)H^3\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Phenyl. oxam. d'aniline.}}$$

3° Par l'action de l'ammoniaque faible sur les alcalis imidés :

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5 \\ C^{20}H^{14}O^4\end{matrix}\right.}_{\text{Phénylcamphorimide.}} + AzH^4O,HO = \underbrace{\left.\begin{matrix}AzH(C^{12}H^5)(C^{20}H^{14}O^4)'' \\ AzH^4\end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Phénylcamphoramate d'ammonium.}}$$

Tous les acides précédents conservent encore un équivalent d'hydrogène de l'ammonium ; on en connaît d'autres qui l'ont perdu, l'acide phénylcitramique, par exemple :

$$C^{24}H^{11}AzO^{10} = \left.\begin{matrix} Az(C^{12}H^{5})(C^{12}H^{5}O^{8})''' \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}$$

Les acides alcalamidés donnent des sels monobasiques en général plus solubles que les sels à même base des acides bibasiques correspondants.

Bouillis avec les acides ou les alcalis minéraux, ils fixent de l'eau et régénèrent l'acide et l'alcali, comme le font tous les corps amidés.

ALCALOIDES POLYAMMONIQUES.

M. Wurtz a le premier émis l'opinion qu'il y avait des radicaux de bases polyatomiques, correspondants aux radicaux d'acides qui se substituent à plusieurs équivalents d'hydrogène ; selon lui, la molécule C^4H^4 est biatomique (1) et le groupe C^6H^5 est le représentant de trois équivalents d'hydrogène (2).

Cette conception remarquable ne peut manquer d'être féconde en résultats intéressants, car à peine énoncée, elle a mis M. Hofmann sur la voie de faits très-curieux que nous allons résumer.

Ce chimiste a récemment appliqué aux combinaisons diatomiques et triatomiques les moyens d'investigation qui lui avaient fourni de si beaux résultats avec les combinaisons monoatomiques.

On pouvait prévoir l'existence des bases polyammoniques en prenant comme point de départ les composés qui se forment avec l'ammoniaque et les acides bibasiques et tribasiques, c'est-à-dire les diamides et les triamides qui dérivent de deux ou de trois molécules d'ammoniaque, et en se basant sur l'analogie des alcalis organiques avec les amides.

L'action des chlorures ou bromures d'alcools biatomiques ou triatomiques

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLIII, p. 199.

(2) *Ann. Ch. et Ph.*, t. LI, p. 94.

sur l'ammoniaque devait éclaircir ce point et amener la découverte des bases, dont les formules générales seraient :

$$Az^2 \begin{cases} B \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} \quad Az^2 \begin{cases} B \\ B \\ H^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad Az^2 \begin{cases} B \\ B \\ B \end{cases}$$

B représentant un radical biatomique ;

ou

$$Az^3 \begin{cases} C \\ H^3, \\ H^3 \end{cases} \quad Az^3 \begin{cases} C \\ C, \\ H^3 \end{cases} \quad Az^3 \begin{cases} C \\ C \\ C \end{cases}$$

C représentant un radical triatomique.

C'est ce que l'expérience a confirmé, car M. Hofmann vient de découvrir quatre bases nouvelles qu'il considère comme des diammoniaques.

1° *Action du chloroforme sur l'aniline.*

Les deux corps réagissent à 170° ou 180°, et fournissent une base cristallisée formant des sels fort peu stables.

Son analyse a conduit à la formule :

$$Az^{26}H^{12}Az^2 = Az^2 \begin{cases} (C^2H)''' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H \end{cases}$$

ce qui fait de ce composé une diammoniaque dont trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par une molécule de formyle, deux autres par deux molécules de phényle, le dernier restant sans remplacement.

La formation de ce composé peut s'exprimer par l'équation :

$$\underset{\text{Aniline.}}{4(C^{12}H^7Az)} + \underset{\text{Chloroforme.}}{C^2HCl^3} = \underset{\text{Chlorhydrate de formyle diphényle diamine.}}{C^{26}H^{12}Az^2,HCl} + \underset{\text{Chlorydrate d'aniline.}}{2(C^{12}H^7Az,\ HCl)}$$

2° Action de la liqueur des Hollandais bromée sur l'aniline.

M. Basset, élève de M. Hofmann, a étudié une nouvelle base obtenue par la réaction de ces deux corps à 100°, et lui a attribué la formule :

$$C^{16}H^{9}Az$$

Sa formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underset{\text{Aniline.}}{2C^{12}H^{7}Az} + \underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{C^{4}H^{4}Br^{2}} = \underset{\text{Bromhydrate d'éthylène phénylamine.}}{C^{16}H^{9}Az,\ HBr} + \underset{\text{Bromhydrate d'aniline.}}{C^{12}H^{7}Az,\ HBr}$$

M. Hofmann s'étant assuré que les bromures de méthyle, d'éthyle exigent deux équivalents de ce corps pour entrer en combinaison avec lui en a conclu que sa formule devait être doublée et représentée par :

$$C^{32}H^{18}Az^{2}$$

qu'on pourrait considérer comme une diammoniaque,

$$Az^{2}\left\{\begin{array}{l}(C^{4}H^{4})''^{2}\\(C^{12}H^{5})^{2}\end{array}\right.$$

et dont le nom serait la *diéthylène diphényldiamine.*

3° Action du bichlorure de carbone sur l'aniline.

Ces deux substances réagissent à la température de 170° à 180°, et fournissent une masse épaisse, d'où la potasse extrait de l'aniline et une autre base bien cristallisée dont l'analyse conduit à l'expression :

$$C^{38}H^{17}Az^{3}$$

Sa formation peut s'exprimer à l'aide de l'équation suivante :

$$6(C^{12}H^7Az) + C^2Cl^4 = C^{38}H^{17}Az^3,\ HCl + 3(C^{12}H^7Az,\ HCl)$$

Aniline. Chlor. de carbone. Chlorh. de la base nouvelle. Chlorh. d'aniline.

M. Hofmann, après s'être arrêté quelques instants à l'idée de considérer ce corps comme une triamine :

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} C^{2''} \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

où deux équivalents de carbone remplaceraient quatre équivalents d'hydrogène, pense qu'on doit plutôt le regarder comme une diamine,

La cyanotriphényldiamine . . . $Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^3 \end{matrix} \right.$

liée par sa constitution à la mélaniline, qui peut se représenter par la formule suivante :

$$C^{26}H^{13}Az^3 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} C^2Az \\ (C^{12}H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

et s'appeller la cyanodiphénylamine.

La mélaniline a dans ses propriétés physiques et chimiques toutes les allures de cette nouvelle base, qui possède, comme les deux premières, certains caractères où se révèle la nature diammonique; le plus certain est la décomposition par la chaleur, car on sait que tous les dérivés d'un équivalent d'aniline jouissent de la propriété de se volatiser sans altération.

Tels sont les résultats obtenus sur les diamines et les triamines; on ne peut pas admettre d'une façon absolue l'existence de ces composés, car les faits précédents sont susceptibles de plusieurs interprétations tout aussi vraisemblables que la précédente; c'est à l'expérience à prononcer par l'analyse des dérivés de ces alcalis.

Quoi qu'il en soit, rien n'est plus probable que l'existence des diamines et des triamines correspondantes par leur constitution aux amides et aux alcalamides secondaires et tertiaires, et sans aucun doute la place que nous leur avons marquée dans le tableau (page 73) est à la veille d'être remplie.

RECHERCHE DES ALCALIS ORGANIQUES VOLATILS DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

On doit à M. Stas un procédé général et très-exact de recherche des alcalis végétaux ; il s'applique par conséquent à la conine et à la nicotine, mais rien n'empêche qu'on ne s'en serve pour déceler les bases artificielles dans les matières suspectes qui proviendraient d'un empoisonnement par ces alcaloïdes.

Il repose sur les faits suivants :

1° Les bases organiques forment des sels acides solubles dans l'eau et l'alcool.

2° Si ces solutions sont faites avec l'acide tartrique ou l'acide oxalique, elles ne brunissent pas et sont décomposées à froid par les bicarbonates alcalins, auxquels on joint un peu d'alcali caustique.

3° L'éther enlève l'alcali quand il a été mis en liberté.

Le point important est de se débarrasser des matières étrangères qui masquent les réactions ; on y arrivait assez mal par l'emploi de l'acétate de plomb, qui a l'inconvénient d'introduire un métal étranger dans la liqueur, et par l'usage du charbon, qui absorbe aussi bien l'alcali que la matière colorante. M. Stas y parvient aisément pour des traitements successifs à l'eau, et à l'alcool qu'on évapore à une basse température, soit dans le vide, soit dans un courant d'air à 30° ou 35°.

L'organe suspect (cœur, foie, poumon) est divisé et mouillé avec de l'alcool concentré, auquel on ajoute 1 à 2 grammes d'acide tartrique ; on chauffe à 60° et on filtre.

Le liquide, évaporé aux quatre cinquièmes, est filtré de nouveau pour séparer des matières grasses qui se précipitent, et on l'évapore à sec.

Le résidu est repris et épuisé à froid par de l'alcool absolu, et évaporé.

On dissout le nouveau résidu dans le moins d'eau possible et on l'agite avec du bicarbonate de soude, tant qu'il y a effervescence, puis avec quatre ou cinq fois son volume d'éther.

Si une petite quantité de cette solution forme par l'évaporation spontanée des stries qui se rendent au fond du vase, si elle répand une odeur désagréable, âcre ou irritante, on peut être assuré de la présence d'un alcaloïde volatil.

Dans ce cas, on mêle le liquide avec 1 ou 2 centimètres cubes de lessive de potasse concentrée ; on décante l'éther surnageant, et on fait quatre ou cinq lavages de la solution aqueuse avec de l'éther.

Tout l'éther réuni est agité avec 1 ou 2 centimètres cubes d'eau aiguisée par le cinquième de son poids d'acide sulfurique qui sature l'alcali ; on abandonne au repos, on décante l'éther et on lave le liquide aqueux et acide avec une nouvelle quantité d'éther qui ne dissout pas les sulfates, mais entraîne toutes les matières animales qui auraient pu échapper aux traitements précédents.

Pour extraire l'alcali de sa combinaison avec l'acide sulfurique, on ajoute à la couche aqueuse quelques gouttes de lessive concentrée de potasse caustique, et on agite le liquide résultant avec de l'éther qui dissout l'alcaloïde et l'ammoniaque.

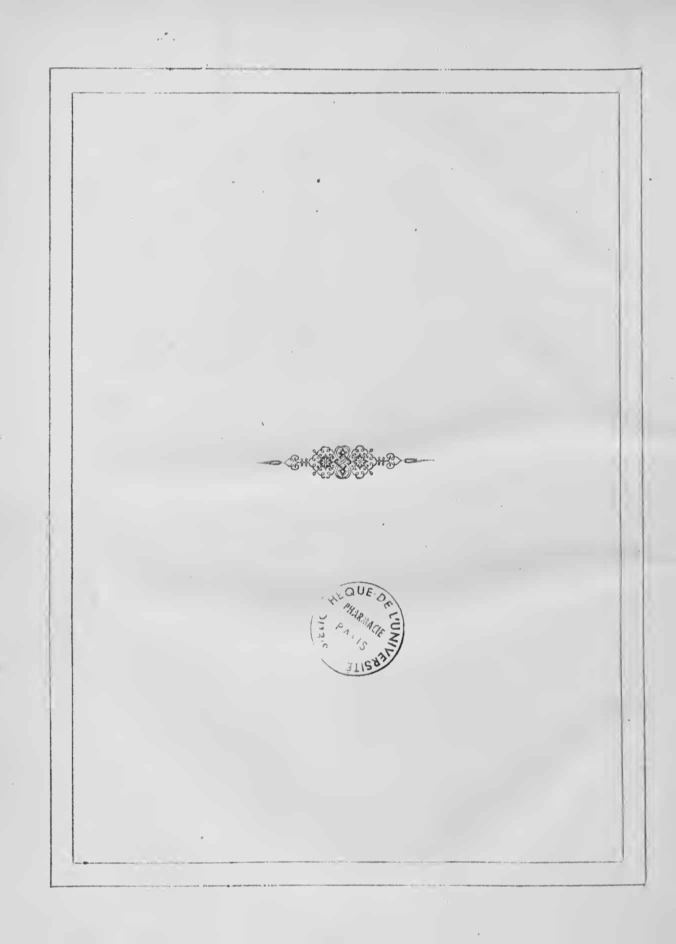
On abandonne la solution éthérée à l'évaporation dans l'air ; l'éther et la majeure partie de l'ammoniaque se volatilisent, et si l'on a soin de terminer l'opération sous une cloche contenant de l'acide sulfurique, toute l'ammoniaque est chassée.

L'alcali reste à l'état de pureté, et on peut déterminer aisément sa nature par l'examen de ses caractères physiques et chimiques.

Ce procédé ne peut être employé lorsque l'alcaloïde est très-volatil ou insoluble dans l'éther ; mais ces cas se présentent rarement, et il est susceptible d'une application très-générale.



Paris - Imprimé par E. Thunot et Ce, 26, rue Racine.


HEQUE DE L'UNIVERSITE
PHARMACIE
PARIS